

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

FELIPE MACHADO DE OLIVEIRA LOURENÇO

Influência nos processos de retenção e transporte de pesticidas e
ecotoxicidade de microplásticos em solo tropical

Piracicaba
2022

FELIPE MACHADO DE OLIVEIRA LOURENÇO

Influência nos processos de retenção e transporte de pesticidas e
ecotoxicidade de microplásticos em solo tropical

Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011

Dissertação apresentada ao Centro de Energia
Nuclear na Agricultura da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e
no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisielo

Piracicaba

2022

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Lourenço, Felipe Machado de Oliveira

Influência nos processos de retenção e transporte de pesticidas e ecotoxicidade de microplásticos em solo tropical / Felipe Machado de Oliveira Lourenço; Valdemar Luiz Tornisielo. - - Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2022.

110 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, 2022.

1. Contaminação do solo 2. Ecotoxicologia 3. Lixiviação 4. Pesticidas 5. Plásticos (Efeitos adversos) 6. Polímeros 7. Solo tropical (toxicidade) I. Título.

CDU 631.453 : 661.16

Elaborada por:

Rubenildo Oliveira da Costa

CRB-8/7946

Resolução CFB Nº 184 de 29 de setembro de 2017

Aos meus avós Agenor Machado de Oliveira (*in memoriam*) e Benedicta Therezinha
Dias de Oliveira por todo o amor, dedicação, apoio e confiança que sempre tiveram
por mim.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me fortalecer, me dar coragem e iluminar todos os dias da minha vida e me dar ânimo e forças para a conclusão dessa jornada.

Ao Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisielo pela orientação durante o período de mestrado. Muito obrigado pela dedicação, conselhos, paciência, ensinamentos compartilhados e pelas inúmeras oportunidades que me fizeram crescer pessoalmente e profissionalmente.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Processo 131627/2020-1 e a Fundação de Estudos Agrários Luiz de Queiroz (FEALQ) pela concessão de bolsa de estudos.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da Universidade de São Paulo (USP) pela disponibilidade de estrutura e recursos para o desenvolvimento dessa pesquisa.

A Gláucia Peregrina Olivatto e a Vanessa Takeshita pelo suporte, ensinamentos e conselhos para a realização dessa pesquisa.

Aos técnicos do Laboratório de Ecotoxicologia em especial o Rodrigo Floriano Pimpinato pelo suporte, paciência e ensinamentos na condução dos experimentos.

A Ana Laura Athayde Lourenço e a Nicoli Gomes de Moraes pela amizade e ajuda na realização dos experimentos.

Aos meus grandes amigos que tive o privilégio de conhecer e conviver durante o período do mestrado. Muito obrigado Heiber Andres Trujillo e Rafael Matheus Alves pela amizade e companheirismo.

Aos meus grandes amigos que fazem parte da minha vida desde a graduação, em especial, Amanda Augusta Fernandes, Carina Pereira Cotta, Flaviana Soares Candeias, Janaina de Fátima Aparecida da Silva e Karina Reimi Futenma. Obrigado pelas conversas, ensinamentos e risos.

Aos meus amigos da “Casa 2” pela convivência, conversas e companheirismo, Alberto Vinicius Sousa Rocha, Carlos Augusto Alves Cardoso Silva, Francisco Canindé Oliveira e João Vitor de Souza Xavier.

A minha avó Benedicta Therezinha Dias de Oliveira e a minha mãe Juselia Maria Machado de Oliveira pelas orações, preocupação e conselhos. Mesmo distantes, se fizeram presentes em todos os dias da minha vida.

Por fim, a cada trabalhador brasileiro que por meio de seus impostos possibilitaram meus estudos em uma universidade pública. Prometo retribuir a cada um de vocês exercendo a minha profissão com seriedade e comprometimento para o bem-estar de todos.

MUITO OBRIGADO!

Pessoas comuns só acreditam no possível. Pessoas extraordinárias não visualizam o que é possível ou provável, e sim o que é impossível. E, ao visualizar o impossível, elas começam a vê-lo como possível.

Cherie Carter-Scott.

RESUMO

LOURENÇO, F. M. DE O. **Influência nos processos de retenção e transporte de pesticidas e ecotoxicidade de microplásticos em solo tropical**. 2022. 110 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2022.

Para facilitar o manejo de pragas agrícolas na cultura do tomate, são comumente aplicados os pesticidas para o controle de pragas invasoras, bem como utilizados sistemas de coberturas com filmes plásticos (*mulching*) de polietileno de alta densidade (PEAD). No entanto, quando expostos às condições intempéries, esses filmes plásticos podem sofrer fragmentação e geração de microplásticos (MPs), de forma que, podem favorecer a retenção dos pesticidas no solo, além de alterar a dinâmica destes produtos no ambiente. Dessa forma, sendo os pesticidas e MPs contaminantes que coexistem nos sistemas agrícolas, o objetivo desse estudo foi investigar o comportamento dos pesticidas diflubenzuron, fluazinam e metribuzin sob a influência dos microplásticos de PEAD e seus efeitos ecotoxicológicos em minhocas (*Eisenia andrei*) em um solo tropical. A sorção e dessorção foram analisadas por meio do ensaio equilíbrio em “batch”, com a aplicação de diferentes concentrações dos pesticidas (1/4, 1/2, 1, 2 e 4), a partir da recomendada em campo, e dos MP (0, 0,25, 1 e 4 % p/p). A lixiviação foi analisada em colunas de vidro (200 mm em 6 horas) com as mesmas concentrações de MPs. A distribuição dos pesticidas foi verificada na camada de 0 - 10 cm e no lixiviado. A mobilidade foi verificada por meio da cromatografia em camada delgada do solo com as mesmas concentrações de MPs. O estudo de ecotoxicidade foi realizado por meio da exposição de minhocas *Eisenia andrei* a diferentes concentrações (0, 0,25, 0,5, 1, 2 e 4 % p/p) de MPs em um solo natural por 14 dias onde foram mensurados os parâmetros de mortalidade e perda de peso. Os resultados demonstraram que a adição de diferentes concentrações de MPs no solo afeta os processos de retenção de transporte dos pesticidas a depender da sua concentração, das propriedades físico-químicas e das doses dos pesticidas. Por sua vez, os MPs não ocasionaram letalidade para as minhocas *Eisenia andrei*, contudo, houve perda de biomassa no período de exposição. Por meio deste estudo pode-se compreender o comportamento da associação entre MPs e pesticidas na matriz solo e seus efeitos ecotoxicológicos.

Palavras-chave: Sorção-dessorção. Lixiviação. Mobilidade. Polietileno. Toxicidade.

ABSTRACT

LOURENÇO, F. M. DE O. **Influence on the processes of retention and transport of pesticides and ecotoxicity of microplastics in a tropical soil.** 2022. 110 p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2022.

Pesticides are commonly applied to control weeds to facilitate the management of agricultural pests in tomato cultivation, and high-density polyethylene (HDPE) mulching systems are also used. However, when exposed to adverse weather conditions, these plastic films may fragment and generate microplastics (MPs), which may favor the retention of pesticides in the soil and change the dynamics of these products in the environment. Thus, being pesticides and MPs contaminants that coexist in agricultural systems, this study aimed to investigate the behavior of pesticides diflufenzuron, fluazinam, and metribuzin under the influence of HDPE microplastics and their ecotoxicological effects on earthworms (*Eisenia andrei*) in a tropical soil. Sorption and desorption were analyzed utilizing the "batch" equilibrium test, with the application of different concentrations of the pesticides (1/4, 1/2, 1, 2, and 4), from that recommended in the field, and of the MPs (0, 0.25, 1 and 4 % w/w). The leaching was analyzed in glass columns (200 mm in 6 hours) with the same MPs concentrations. The distribution of pesticides was checked in the 0 - 10 cm layer and the leachate. Mobility was verified by utilizing yerthin-layerography with the same concentrations of MPs. The ecotoxicity study was carried out through the exposure of (*Eisenia andrei*) earthworms to different concentrations (0, 0.25, 0.5, 1, 2, and 4 %,w/w) of PM in a natural soil for 14 days where the parameters of mortality and weight loss were measured. The results showed that adding different concentrations of MPs to soil affects the pesticide transport retention processes depending on their concentration, physicochemical properties, and pesticide doses. On the other hand, MPs did not cause lethality to the earthworms *Eisenia andrei*; however, there was a biomass loss during the exposure period. Through this study, it is possible to understand the behavior of the association between MPs and pesticides in the soil matrix and its ecotoxicological effects.

Keywords: Sorption-desorption. Leaching. Mobility. Polyethylene. Toxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Problemática da realização dessa pesquisa sobre a presença de microplásticos em solos. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	24
Figura 2 – Fontes primárias e secundárias de microplásticos no solo. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	28
Figura 3 – Fontes e dinâmica de microplásticos no solo. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	29
Figura 4 – Metodologia analítica para extração de microplásticos do solo. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	35
Figura 5 – Dinâmica de pesticidas no ambiente. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	38
Figura 6 – Fluxograma das atividades realizadas nessa pesquisa dividido em duas etapas. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	51
Figura 7 – Microplásticos com tamanho entre 100 - 1000 µm. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	53
Figura 8 – Identificação do polímero por meio da ferramenta online OPEN SPECY	54
Figura 9 – Espectro de absorbância do polímero PEAD obtido por meio de FTIR-ATR.	54
Figura 10 – Esquema representativo da realização do experimento de sorção dividido em seis etapas. O estudo foi realizado separadamente para cada pesticida (diflubenzuron, fluazinam e metribuzin). Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	57
Figura 11 – Representação esquemática da montagem das colunas de lixiviação com a adição de microplásticos (0,25, 1 e 4% p/p) + pesticida (diflubenzuron, fluazinam e metribuzin) na camada de 0 - 5 cm. Cada coluna foi montada separadamente, para cada concentração de microplástico e presença de cada pesticida (A) e o controle apenas com o pesticida (B). Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	60
Figura 12 – Representação esquemática dividida em seis etapas da realização do experimento de lixiviação em coluna. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	62
Figura 13 – Representação esquemática dividida em sete etapas da realização do experimento de mobilidade. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	64

Figura 14 – Isotermas de sorção de Freundlich para o ¹⁴C-metribuzin (A), ¹⁴C-diflubenzuron (C) e ¹⁴C-fluazinam (E) e isotermas de dessorção para o ¹⁴C-metribuzin (B), ¹⁴C-diflubenzuron (D) e ¹⁴C-fluazinam (F) em cinco concentrações (1/4, 1/2, 1, 2 e 4). Símbolos representam a média ± o erro correspondente ao intervalo de confiança de 95 % (IC_{95%}). Símbolos podem encobrir as barras de erros. T0 = solo sem adição de microplásticos; T1 = solo + 0,25 % (p/p) de microplásticos; T2 = solo + 1 % (p/p) de microplásticos; T3 = solo + 4 % (p/p) de microplásticos. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022..... 71

Figura 15 – Percentual de sorção em função dos tratamentos com microplásticos para os pesticidas ¹⁴C-metribuzin, ¹⁴C-diflubenzuron e ¹⁴C-fluazinam. Barras de erros com as mesmas letras não diferem a 5 % pelo teste post-hoc de Bonferroni. T1 = 0,25 % (p/p) de microplásticos; T2 = 1 % (p/p) de microplásticos; T3 = 4 % (p/p) de microplásticos. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022. 79

Figura 16 – Porcentagens dos pesticidas ¹⁴C-metribuzin (A), ¹⁴C-diflubenzuron (B) e ¹⁴C-fluazinam (C) distribuídos nas diferentes profundidades de solo e lixiviado total, após 200 mm de precipitação em 6 h. Barras de média ± erro padrão com as mesmas letras não diferem a 5% pelo teste post-hoc de Bonferroni. T0 = solo sem adição de microplásticos; T1 = solo + 0,25 % (p/p) de microplásticos de microplásticos; T2 = solo + 1 % (p/p) de microplásticos; T3 = solo + 4 % (p/p) de microplásticos. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022..... 84

Figura 17 – Porcentagens dos pesticidas ¹⁴C-metribuzin (A), ¹⁴C-diflubenzuron (B) e ¹⁴C-fluazinam (C) lixiviados na coluna de solo (0 – 10 cm), após 200 mm de precipitação em 6 h. Símbolos representam a média ± erro padrão da média (n = 4). Símbolos podem encobrir as barras de erros. T0 = solo sem adição de microplásticos; T1 = solo + 0,25 % (p/p) de microplásticos; T2 = solo + 1 % (p/p) de microplásticos; T3 = solo + 4 % (p/p) de microplásticos. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022..... 85

Figura 18 – Fator de retenção (R_f) e potencial de mobilidade^a em função dos tratamentos com microplásticos para os pesticidas ¹⁴C-metribuzin, ¹⁴C-diflubenzuron e ¹⁴C-fluazinam. Barras de média ± erro padrão com as mesmas letras não diferem 5% pelo teste post-hoc de Bonferroni. T0 = solo sem adição de microplásticos; T1 = solo + 0,25 % (p/p) de microplásticos; T2 = solo + 1 % (p/p) de microplásticos; T3 = solo + 4 % (p/p) de microplásticos. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022. 87

Figura 19 – Mobilidade dos pesticidas ¹⁴C-metribuzin, ¹⁴C-diflubenzuron, ¹⁴C-fluazinam em quatro tratamentos por TLC no solo: T0 = solo sem adição de microplásticos; T1 = solo + 0,25 % (p/p) de microplásticos; T2 = solo + 1 % (p/p) de microplásticos; T3 = solo + 4 % (p/p) de microplásticos. A cor indica a intensidade do sinal radioativo de sinais baixos (azul) a alta atividade de ¹⁴C (vermelho). A seta para cima indica o sentido do caminho percorrido pelo pesticida a partir da linha de base. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022..... 89

Figura 20 – Toxicidade dos tratamentos. Peso médio de minhocas (**A**) em função dos tratamentos com microplásticos para os períodos de 0 e 14 dias. Número de minhoca (**B**) em função dos tratamentos com microplásticos para os períodos de 0, 7 e 14 dias. Barras que representam as médias \pm erro padrão com as mesmas letras não diferem a 5% pelo teste post-hoc de Bonferroni. T0 = solo sem adição de microplásticos; T1 = solo + 0,25 % (p/p) de microplásticos; T2 = solo + 0,5 % (p/p) de microplásticos; T3 = solo + 1 % (p/p) de microplásticos; T4 = solo + 2 % (p/p) de microplásticos; T5 = solo + 4 % (p/p) de microplásticos.91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estudos de abundância de microplásticos em ecossistemas terrestres. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	33
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas da molécula do diflubenzuron. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	42
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas da molécula do fluazinam. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	44
Tabela 4 – Propriedades físico-químicas da molécula do metribuzin. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	46
Tabela 5 – Estudos realizados sobre diferentes tipos e concentrações de microplásticos em organismos não-alvo do solo. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	50
Tabela 6 – Características físico-químicas do solo. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	52
Tabela 7 – Detalhes das soluções de trabalhos utilizadas. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	55
Tabela 8 – Parâmetros de ajuste do modelo de Freundlich usando dados de sorção-dessorção dos pesticidas metribuzin, diflubenzuron e fluazinam em diferentes tratamentos com microplásticos em função das concentrações de equilíbrio na solução, na dose comercial. T0 = solo sem adição de microplásticos; T1 = solo + 0,25 % (p/p) de microplásticos; T2 = solo + 1 % (p/p) de microplásticos; T3 = solo + 4 % (p/p) de microplásticos. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	72
Tabela 9 – Parâmetros de sorção e dessorção do metribuzin em solos sem adição (controle) e com adição de microplásticos (0,25, 1 e 4 % p/p). Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	74
Tabela 10 – Parâmetros de sorção e dessorção do diflubenzuron em solos sem adição (controle) e com adição de microplásticos (0,25, 1 e 4 % p/p). Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	76
Tabela 11 – Parâmetros de sorção e dessorção do fluazinam em solos sem adição (controle) e com adição de microplásticos (0,25, 1 e 4 % p/p). Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.	78
Tabela 12 – Classificação quanto ao potencial de mobilidade de pesticidas.	87

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	21
1.1	Objetivos.....	25
1.1.1	Objetivo geral.....	25
1.1.2	Objetivos específicos.....	25
1.2	Hipóteses.....	25
2.	REVISÃO DE LITERATURA.....	27
2.1.	Características, dinâmica e fontes de microplásticos em solos.....	27
2.2.	Ocorrência de microplásticos em ecossistemas terrestres.....	32
2.3.	Métodos de extração, separação e identificação de microplásticos em solos.....	35
2.4.	Dinâmica de pesticidas no ambiente.....	38
2.5.	Diflubenzuron.....	41
2.6.	Fluazinam.....	43
2.7.	Metribuzin.....	45
2.8.	Comportamento de pesticidas sob influência de microplásticos em solos.....	47
2.9.	Ecotoxicidade de microplásticos em organismos não-alvo do solo.....	48
3.	MATERIAL E MÉTODOS.....	51
3.1.	Etapa I – Influência de microplásticos nos processos de retenção e transporte de pesticidas.....	51
3.1.1.	Coleta e caracterização do solo.....	51
3.1.2.	Preparo e caracterização dos microplásticos.....	53
3.1.3.	Químicos.....	55
3.1.4.	Delineamento experimental.....	55
3.1.5.	Condução dos experimentos de sorção-dessorção.....	56
3.1.6.	Condução dos experimentos de lixiviação.....	58
3.1.7.	Condução dos experimentos de mobilidade.....	62
3.1.8.	Análise dos resultados.....	64

3.2.	Etapa II - Efeito de microplásticos em um organismo não-alvo do solo	64
3.2.1.	Cultivo e manutenção dos organismos	64
3.2.2.	Preparo do solo	65
3.2.3.	Condução do teste de toxicidade aguda	66
3.2.4.	Análise dos resultados	67
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
4.1.	Sorção-dessorção dos pesticidas diflubenzuron, fluazinam e metribuzin sob influência de microplásticos em solo tropical	68
4.2.	Lixiviação e mobilidade dos pesticidas diflubenzuron, fluazinam e metribuzin sob influência de microplásticos em um solo tropical	82
4.3.	Efeitos de microplásticos em um organismo não-alvo do solo.....	90
4.4.	Perspectivas e sugestões de estudos futuros	93
5.	CONCLUSÃO.....	95
	REFERÊNCIAS	96

1. INTRODUÇÃO

Os plásticos são materiais que apresentam diversas vantagens econômicas como baixo custo, são maleáveis e possuem longa durabilidade. De modo que apresentam alta aplicabilidade nos mais diversos setores da sociedade como construção civil, embalagens, agricultura, transporte, energia, eletrônico, dentre outros (BLÄSING; AMELUNG, 2018). Como consequência, a demanda global pelos materiais plásticos aumenta exponencialmente ano após ano, visando atender as demandas da sociedade mundial que também cresce. Somente no ano de 2020 foram produzidas 367 milhões de toneladas de plásticos no mundo todo e apenas o Brasil foi responsável pela produção de 7,3 milhões de toneladas (1,99 %) do total produzido. Ao compararmos com o ano anterior, houve um aumento de 2,5 % na produção, considerando 359 milhões de toneladas produzidos em 2019 (ABIPLAST - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO, 2020; PLASTICS EUROPE, 2021).

Com uma enorme geração de resíduos plásticos associados ao descarte inadequado, há acúmulo destes materiais no meio ambiente, trazendo inúmeros problemas ambientais, como a poluição do solo (CAO et al., 2021; CHAI et al., 2020; ZHANG et al., 2021b) e do ar (DING et al., 2021; HUANG et al., 2021; SRIDHARAN et al., 2021), uma vez que, apenas 9 % dos resíduos plásticos são reciclados globalmente (BRAHNEY et al., 2020). No Brasil estima-se que apenas 1 % de todo o plástico gerado é reciclado, ou seja, das 7,3 milhões de toneladas geradas anualmente apenas 730 mil toneladas são reaproveitadas (ABIPLAS, 2020). Para o ano de 2025 a projeção é de que 11 bilhões de toneladas métricas de resíduos plásticos se acumulem no meio ambiente (BRAHNEY et al., 2020). Esses resíduos ao serem expostos às condições intempéries como radiação ultravioleta (UV), temperatura, pluviosidade e vento, são fragmentados ao longo do tempo, originando partículas cada vez menores, denominadas microplásticos (MPs) (KIM et al., 2015; MAO et al., 2020).

Os MPs são definidos como partículas ≤ 5 mm, das quais podem ser classificadas em primárias e secundárias. Os MPs primários são plásticos que já foram produzidos em escala microscópica para a composição de diversos produtos como os de higiene pessoal. Por sua vez, os MPs secundários são resultantes da exposição dos MPs às condições intempéries, resultando na sua fragmentação progressiva em

partículas menores (HARTMANN et al., 2017; OLIVATTO et al., 2018). Essas partículas estão presentes em todos os compartimentos ambientais como ecossistemas aquáticos, marinhos e terrestres, na atmosfera (ALI et al., 2021) e até mesmo no corpo humano (AMATO-LOURENÇO et al., 2021; RAGUSA et al., 2021) e são reconhecidos mundialmente como contaminantes emergentes (SRIDHARAN et al., 2021).

Os MPs vêm recebendo atenção da comunidade científica pois podem reter contaminantes presentes no solo, como os pesticidas, devido a sua grande área superficial e serem potenciais vetores desses contaminantes (HANUN; HASSAN; JIANG, 2021; ŠUNTA et al., 2020; ZHANG et al., 2021a). Além disso, podem ser ingeridos por organismos do solo, ocasionando efeitos adversos e serem transferidos ao longo das cadeias alimentares (HUERTA LWANGA et al., 2016, 2017a, 2017b), modificar as propriedades físicas e químicas do solo (KWAK; AN, 2021; LIU et al., 2017; RILLIG, 2018) e serem absorvidos e translocados por plantas comestíveis (LI et al., 2019a). A poluição por MPs está listada como a segunda questão científica nos campos das ciências ambientais, tornando-se uma preocupação global (HORTON et al., 2017).

Por mais de uma década a maioria dos estudos sobre MPs vêm sendo focados em ecossistemas de água doce e marinhos (YANG et al., 2021). Contudo, os solos são um grande sumidouro de resíduos plásticos e uma potencial fonte de MPs (RILLIG, 2012). Alguns estudos demonstraram a presença de MPs em solos agrícolas em diversas regiões do mundo (CAO et al., 2021; XU et al., 2022; ZHANG et al., 2022a). No Brasil ainda não existem pesquisas relatando a ocorrência de MPs em solos.

No solo as principais fontes de MPs são provenientes do lodo de esgoto, filme de cobertura (*mulching*), água de irrigação, deposição atmosférica e descarte inadequado de resíduos (BLÄSING; AMELUNG, 2018; CORRADINI et al., 2019; YA et al., 2021). Atualmente uma nova fonte de preocupação com a poluição por MPs no solo é o descarte inadequado de máscaras faciais devido a pandemia COVID-19, as quais liberam fibras pois, são fabricadas com materiais poliméricos como o polipropileno e podem ocasionar efeitos adversos em organismos do solo (KWAK; AN, 2021).

Dentre as principais fontes de deposição dos MPs no solo, destaca-se o sistema de cobertura plástica (*mulching*), que é empregado em algumas culturas

agrícolas como a do tomate (*Solanum lycopersicum*). O filme *mulching* de polietileno (PE) é o mais utilizado nas culturas agrícolas que empregam o sistema de cobertura plástica como a do tomate e tem por finalidade diminuir as perdas de água por evaporação, proteger a cultura de plantas invasoras, favorecer as condições climáticas e a produtividade das culturas (ZHANG et al., 2021a). Além disso, os filmes poliméricos possuem como vantagens alta estabilidade e não são facilmente degradados por microrganismos.

Contudo, devido ao seu descarte inadequado no solo, os filmes de PE agrícolas são fragmentados em resíduos plásticos cada vez menores pelas condições intempéries formando os MPs. Em estudos visando a identificação e quantificação de filmes poliméricos presentes em solos na Suíça, Scheurer e Bigalk (2018) verificaram que 88 % dos MPs encontrados pertenciam ao grupo de PE. Nizzetto, Futter e Langaas (2016) estimaram que mais de 700.000 toneladas de MPs são dispostas anualmente nos solos da Europa e na América do Norte, esta quantidade é maior do que a carga global de MPs nas águas superficiais oceânicas (93.000 - 236.000 toneladas). No Brasil ainda não existe nenhuma estimativa dessas quantidades.

A cultura do tomate está presente no Brasil com uma área cultivável de aproximadamente 52 mil hectares e com produção anual de 4 milhões de toneladas, onde o estado de São Paulo é o maior produtor (IBGE, 2021). Devido a sua variedade de comercialização e processamento, alta rentabilidade da cultura e aceitação do fruto pelos consumidores, o interesse pelo cultivo da cultura vem se destacando. Contudo, o avanço dessa cultura está relacionado com a intensificação do emprego do sistema de cobertura *mulching* e de pesticidas. A cultura do tomate apresenta registro de inúmeros ingredientes ativos visando o controle de pragas e doenças, tais como o diflubenzuron, fluazinam e o metribuzin (MAPA, 2021).

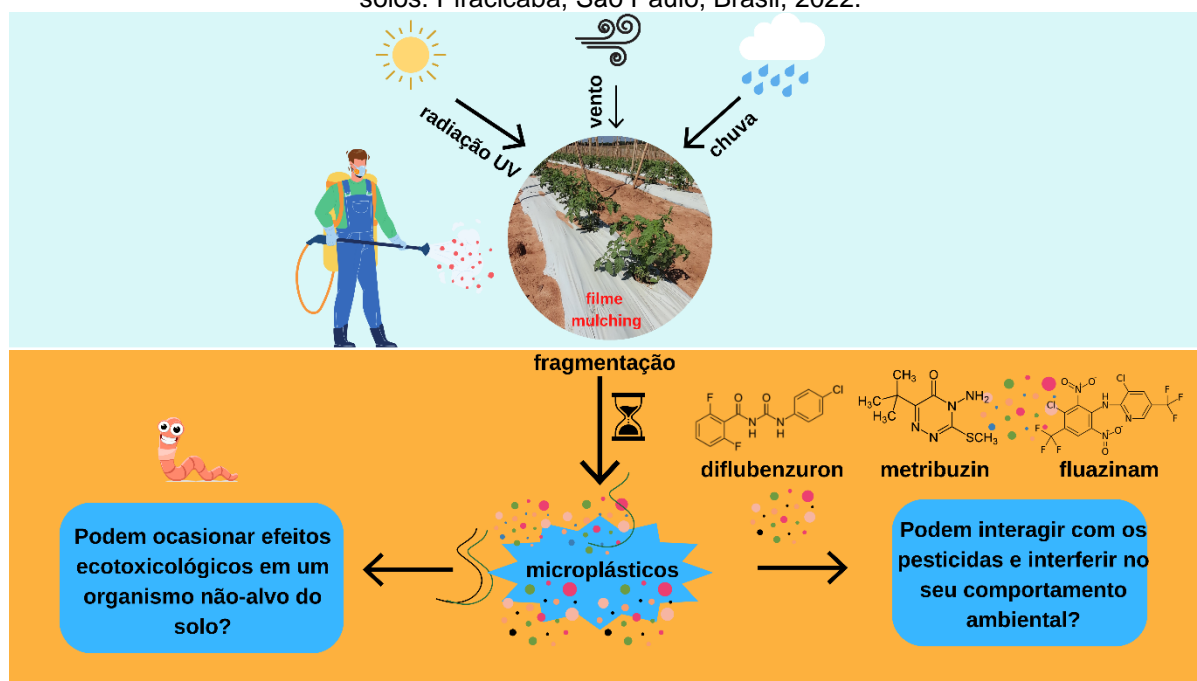
No ambiente, os pesticidas estão sujeitos aos processos de transporte, retenção e transformação (VRYZAS, 2018). Estudos demonstraram que os MPs podem adsorver pesticidas (FANG et al., 2019; HU et al., 2021; LAN et al., 2021), tornando-se um carreador dessas moléculas orgânicas (WANG et al., 2020a), e prolongando sua persistência no ambiente (HU et al., 2021; WANG et al., 2020a). Contudo, a maior parte desses estudos foram realizados no ambiente aquático sem considerar o solo como uma matriz importante na aplicação destes produtos.

Nesse sentido, estudos sobre a influência de MPs no comportamento ambiental de pesticidas e seus possíveis efeitos ecotoxicológicos em organismos não-alvo de solos agrícolas brasileiros é inexistente no Brasil, necessitando de novas pesquisas. Tal limitação existe, pois, no Brasil a temática é recente e o país possui uma extensa área com diferentes tipos de solos, diversas culturas que empregam o filme *mulching* e inúmeros ingredientes ativos de pesticidas registrados.

Deste modo, a elucidação do comportamento e interação de MPs e pesticidas ajudará a obter informações sobre o destino e os riscos ecológicos dos pesticidas no meio ambiente, além de fornecer uma base para o uso consciente de filmes plásticos agrícolas. A dinâmica de pesticidas e MPs no solo podem ser analisados por ensaios de sorção-dessorção, lixiviação e cromatografia em camada delgada (CCD). Por sua vez, a ecotoxicidade pode ser avaliada por meio de ensaios com organismos não-alvos do solo como minhocas.

Assim, fundamentado na problemática da presença dos MPs no solo, essa pesquisa teve por finalidade responder às seguintes perguntas: A adição de MPs no solo influencia no comportamento ambiental de pesticidas aplicados na cultura do tomate? A presença de MPs no solo ocasiona efeitos ecotoxicológicos em um organismo não-alvo do solo? (Figura 1).

Figura 1 - Problemática da realização dessa pesquisa sobre a presença de microplásticos em solos. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.



Fonte: Autoria própria (2022)

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Esta pesquisa teve por objetivo investigar os efeitos de diferentes concentrações de MPs no comportamento ambiental de três pesticidas empregados na cultura tomate e os efeitos ecotoxicológicos em um organismo não-alvo de solo. Para este fim, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Investigar os efeitos da adição de três concentrações de MPs nos processos de sorção-dessorção, lixiviação e mobilidade dos pesticidas ^{14}C -diflubenzuron, ^{14}C -fluazinam e ^{14}C -metribuzin no solo;
- b) Determinar os níveis de toxicidade aguda da adição de diferentes concentrações de MPs sob o organismo não-alvo do solo *Eisenia andrei*;
- c) Compreender os principais mecanismos e características que influenciam a dinâmica dos pesticidas sob a influência dos MPs e seus efeitos ecotoxicológicos com base nos dados resultantes dos estudos preliminarmente especificados nos objetivos a) e b).

1.2 Hipóteses

A presente pesquisa teve como hipóteses:

- a) Os processos de sorção-dessorção dos pesticidas serão influenciados com a adição de concentrações crescentes de MPs pois haverá maior área superficial disponível e conseqüentemente ocorrerá maior sorção dos pesticidas aos MPs;
- b) A presença de MPs diminuirá a sorção dos pesticidas no solo e quanto maior a concentração de microplásticos menor a sorção de pesticidas no solo, uma vez que, haverá competição dos sítios ativos dos MPs com os do solo;
- c) Com a presença de concentrações crescentes de MPs no solo, haverá menor lixiviação e mobilidade dos pesticidas no solo;

- d) As propriedades físico-químicas dos pesticidas influenciarão os processos de sorção-dessorção, lixiviação e mobilidade. Os pesticidas com maior coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) terão maior retenção e estão menos disponíveis para o processo de lixiviação e mobilidade;
- e) A adição de concentrações crescentes de MPs no solo ocasionará efeitos agudos (mortalidade) no organismo não-alvo *Eisenia andrei* pois, tais organismos podem ingerir essas partículas.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Características, dinâmica e fontes de microplásticos em solos

Os MPs são partículas que estão presentes em todos os compartimentos ambientais como na atmosfera, solo, ambientes de água doce e marinhos e nas regiões mais remotas do planeta como o Ártico e o fundo do mar (EERKES-MEDRANO; THOMPSON; ALDRIDGE, 2015; WOODALL et al., 2014). Possuem pequenas dimensões as quais podem ser vetores de poluentes orgânicos como os pesticidas bem como, serem ingeridos por organismos (QI et al., 2020). Desse modo, a poluição plástica está sendo responsável pelo declínio global da biodiversidade e representa riscos ao funcionamento dos ecossistemas e à saúde humana (GALL; THOMPSON, 2015). Os MPs foram listados como um dos 10 principais problemas ambientais pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) (UNEP, 2014). Contudo, ainda existem inúmeras lacunas de conhecimento a respeito da poluição microplástica em ecossistemas terrestres e estima-se que a contaminação do solo por ser de 4 a 23 maior em termos de massa ao comparada com o ambiente marinho (HORTON et al., 2017; HUERTA LWANGA et al., 2016).

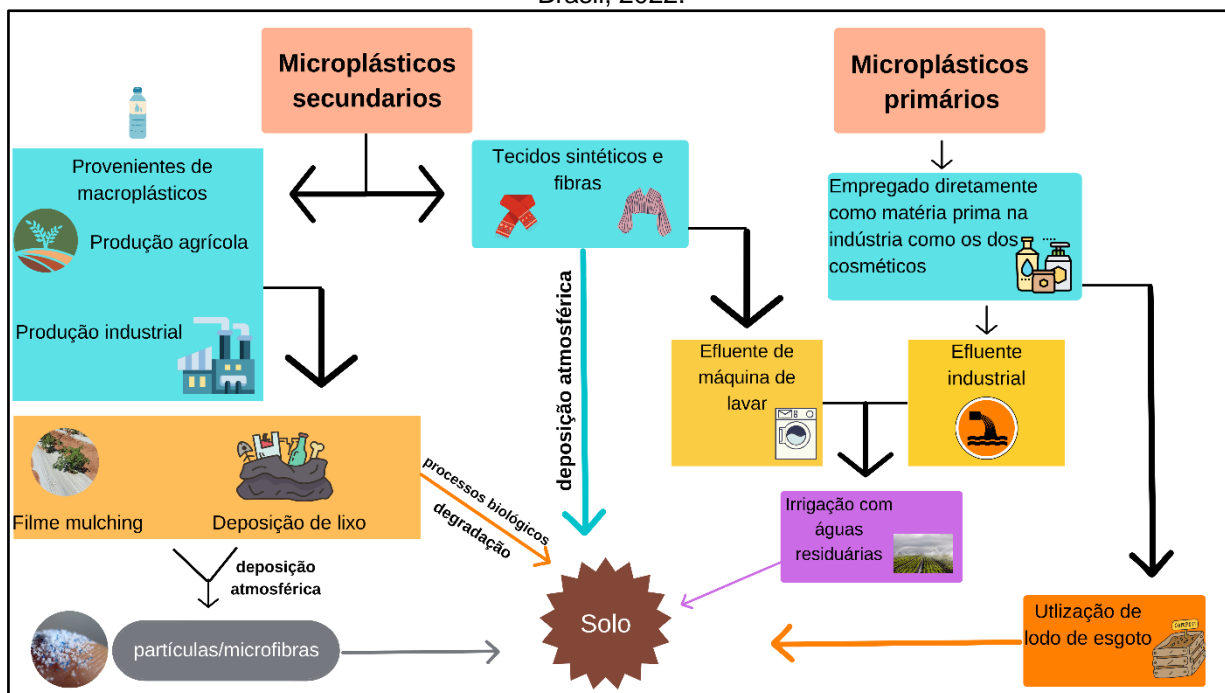
Atualmente, os dados de ocorrência de MPs e as concentrações no solo são limitados, o que dificulta a compreensão do estado atual da sua poluição nessa matriz. As propriedades físico-químicas dos MPs mais abundantes nos solos ainda não foram estudadas. Devido à falta de dados quantitativos das concentrações ambientais, é difícil avaliar os riscos ecológicos dos MPs no sistema do solo sob condições realistas de exposição (LI; SONG; CAI, 2020).

Thompson et al., (2004) empregaram pela primeira vez a terminologia microplástico para se referir as partículas plásticas com tamanho reduzido. Na literatura existem inúmeras classificações a respeito da definição em escala microscópica. Contudo, a definição mais aceita é a mais utilizada são partículas com tamanho ≤ 5 mm proposta em 2015 no workshop internacional dirigido pelo *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA, na sigla em inglês), incluindo fragmentos, fibras, esferas e partículas plásticas. Os termos picoplásticos, nanoplásticos, mesoplásticos e macropásticos também são utilizados por alguns autores (HARTMANN et al., 2019). Nos estudos com solos é importante a

categorização do tamanho dos microplásticos pois influenciam em alguns processos como sorção em poluentes orgânicos, transporte e ingestão por organismos.

No ambiente os MPs são classificados em primários e secundários, a depender do seu material de origem. Os MPs primários são plásticos que já foram produzidos em escala microscópica como as microesferas plásticas para a composição de diversos produtos em processos industriais como os de cosméticos (OLIVATTO et al., 2018). Por sua vez, os MPs secundários são resultantes da exposição dos macroplásticos (por exemplo, resíduos de filme plásticos e lixo doméstico) as condições intempéries como irradiação solar UV-B, mudanças de temperatura e pelos processos biológicos como a degradação por microrganismos, resultando na sua fragmentação progressiva em partículas menores (ANDRADY, 2011; COLE et al., 2015). No solo os MPs podem ser provenientes de fontes primárias e secundárias (Figura 2).

Figura 2 – Fontes primárias e secundárias de microplásticos no solo. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.

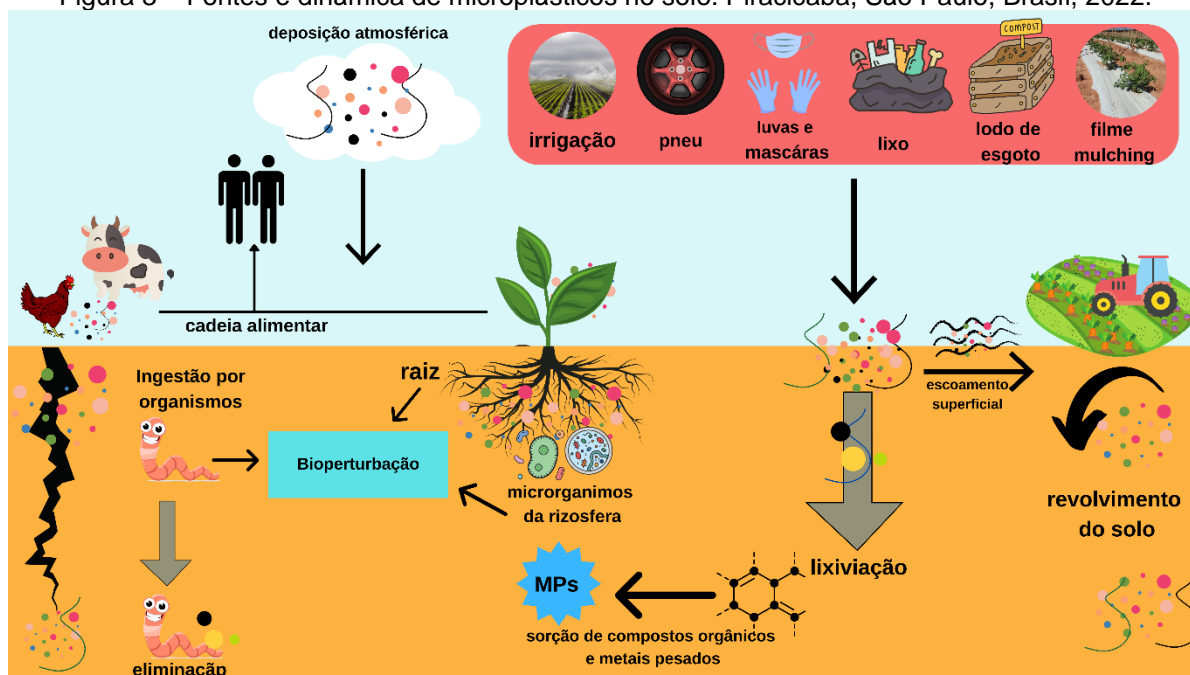


Fonte: Autoria própria (2022)

Recentemente diversos estudos apresentaram as possíveis e principais fontes de MPs no solo (DING et al., 2022; HE et al., 2018; KUMAR et al., 2020; QI et al., 2020; SARKER et al., 2020; TIAN et al., 2022; UWAMUNGU et al., 2022; WANG et al., 2019). Assim, cobertura de filme plástico (*mulching*), lodo de esgoto, águas de irrigação, detritos de pneus, descarte inadequado de resíduos plásticos e deposição

atmosférica são consideradas as principais fontes contribuintes de MPs no solo (Figura 3). Atualmente, uma nova fonte potencial de MPs no solo são os materiais de proteção utilizados para o combate da pandemia COVID-19 como máscaras e luvas, cuja matéria prima são os plásticos (WU et al., 2020).

Figura 3 – Fontes e dinâmica de microplásticos no solo. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.



Fonte: Autoria própria (2022)

Dentre essas fontes a cobertura de filme plástico (*mulching*) e aplicação de lodo de esgoto são as mais significativas (BLÄSING; AMELUNG, 2018; HURLEY; NIZZETTO, 2018). O *mulching* é um sistema empregado em diversas regiões do mundo visando aumentar a produtividade agrícola pois, promove o isolamento térmico, eficiência na absorção de águas e nutrientes, reduz a erosão do solo e a propagação de doenças nas culturas (GAO et al., 2019; LIU et al., 2013; RUÍZ-MACHUCA et al., 2015; YIN et al., 2014). Dados esses inúmeros benéficos o seu uso torna-se indispensável na agricultura visando a produção de alimentos (STEINMETZ et al., 2016).

Contudo, o uso do filme plástico pode ocasionar a contaminação e/ou poluição do solo pois, tais filmes são extremamente finos (cerca de 8-50 μm de espessura) tornando-se difícil sua remoção do solo, o qual levou ao acúmulo de grandes quantidades desses resíduos em solos agrícolas (LIU et al., 2013). Por meio da ação de intempéries, esse sistema de cobertura fragmenta-se com o decorrer do tempo,

formando um continuum de macro, micro e nanoplásticos no solo (RAMOS et al., 2015; STEINMETZ et al., 2016). Em solos agrícolas na China, a cobertura com filme *mulching* foi responsável pela abundância de até 1400 partículas kg^{-1} de solo em 30 hectares (HUANG et al., 2020).

No solo, os polímeros mais encontrados são o polietileno e o polipropileno provenientes dos filmes plásticos. Vale ressaltar que esses filmes contêm inúmeros aditivos químicos em sua composição que podem ser liberados no solo, tais como os plastificantes ésteres de ácido ftálico (PAEs). Esses aditivos apresentam potenciais riscos à comunidade biológica do solo e podem aumentar a toxicidade dos MPs (KOELMANS et al., 2019; KONG et al., 2012).

O emprego do lodo de esgoto ou biossólidos no solo tem por finalidade oferecer nutrientes e matéria orgânica para o desenvolvimento das plantas (SINGH, 2008). Apesar de estudos demonstrarem que os biossólidos podem conter uma variedade de metais potencialmente tóxicos e poluentes orgânicos (SEMBLANTE et al., 2015; SHARMA et al., 2017). Atualmente, estudos têm demonstrados que os biossólidos contêm quantidades significativas de MPs, uma vez que essas partículas não são removidas nos processos de tratamento de águas residuárias nas estações de tratamento, depositando-se nos lodos de esgoto (GATIDOU; ARVANITI; STASINAKIS, 2019). Entre 70 – 99 % dos MPs presentes nas águas residuárias permanecem na fração do lodo pois, não são removidas nos processos de tratamento de esgotos levando a concentrações de MPs no lodo entre 103 - 105 partículas kg^{-1} (CARR; LIU; TESORO, 2016). Desse modo, grandes quantidades de MPs podem ser dispostas no solo após a aplicação sucessivas do lodo de esgoto como fertilizantes (NIZZETTO; FUTTER; LANGAAS, 2016).

Por sua vez, os sistemas de irrigação com capacidade para servir 1,3 milhões de pessoas podem contribuir anualmente com aproximadamente 30 milhões de partículas de MPs no solo em Vancouver, Canadá (GIES et al., 2018). Já na atmosfera, estima-se que entre 29 - 280 partículas m^{-2} de MPs são depositadas todos os dias, sendo uma considerável fonte de MPs no solo (YANG et al., 2022a). Dris et al., (2016) constataram que entre 3 – 10 toneladas de MPs principalmente as fibras naturais (algodão e lã) podem ser depositadas anualmente por precipitação atmosférica.

A partir da deposição dos MPs no solo pelas inúmeras fontes mencionadas anteriormente essas partículas podem se movimentar no solo (Figura 3). A dinâmica de MPs no solo é complexa, sendo influenciada por diversos fatores como tamanho e tipos das partículas, densidade e tipos de solos. Na superfície do solo os MPs podem ser carregados pelo escoamento superficial ou pelo vento, movendo-se horizontalmente (NIZZETTO et al., 2016) ou verticalmente através da bioturbação, fissuras no solo, fluxo preferencial, podendo assim, serem lixiviados para camadas mais profundas do solo (FULLER; GAUTAM, 2016; LIU et al., 2018). Grayling et al. (2018) verificaram que partículas de MPs (1 - 6 μm) moveram-se verticalmente na coluna do solo.

Além disso, essas partículas podem ser distribuídas para outros compartimentos ambientais, tais como águas subterrâneas, ambientes aquáticos de água doce e marinho (BLÄSING; AMELUNG, 2018; HURLEY; NIZZETTO, 2018; STEINMETZ et al., 2016). O tamanho e a densidade das partículas são fatores determinantes para a migração dos MPs para outros compartimentos. Partículas de MPs de maior densidade tem mais facilidade de flutuar e serem carregadas pelo escoamento superficial e partículas de menores densidades estão propensas a se mover verticalmente no solo, uma vez que há menor probabilidade de aprisionamento físico no solo e na vegetação da camada superficial (QI et al., 2020). Ademais, os MPs podem se movimentar no solo por meio da bioturbação de organismos (RILLIG, 2012; RILLIG; INGRAFFIA; DE SOUZA MACHADO, 2017; RILLIG; ZIERSCH; HEMPEL, 2017) e revolvimento do solo para o plantio (LIU et al., 2018).

Durante a dinâmica e entrada dos MPs no solo, tais partículas podem liberar aditivos diretamente no solo e adsorver na matéria orgânica, formando microambientes distintos da matriz solo. Ademais, devido a seu pequeno tamanho, grande área superficial e superfície hidrofóbica podem ser possíveis vetores de metais potencialmente tóxicos e poluentes orgânicos. Pesquisas relatam que, no solo, os MPs podem ser carreadores de inúmeros poluentes orgânicos como bifenilos policlorados (PCBs), desreguladores endócrinos (EDCs), éteres difenílicos polibromados (PBDEs), produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PPCPs) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), alterando o comportamento ambiental desses compostos (MENDOZA et al., 2015; ROCHMAN et al., 2013; WANG; WANG, 2018).

Na literatura ainda carecem de estudos sobre a dinâmica de MPs no solo e suas fontes, visando compreender suas principais rotas uma vez que, podem se mover de inúmeras maneiras. Com base nesses estudos podem ser desenvolvidos modelos de avaliação de risco ambiental e implementação de programas de monitoramento e mitigação direcionados à problemática em questão.

2.2. Ocorrência de microplásticos em ecossistemas terrestres

No solo encontram-se disponíveis uma enorme variedade de partículas de MPs provenientes de inúmeras fontes devido ao uso excessivo de materiais plásticos, ao seu descarte inadequado e gerenciamento ineficiente de resíduos sólidos. Estudos têm demonstrado que o ambiente terrestre atua como uma fonte e via de distribuição de MPs para outros compartimentos ambientais como os aquáticos.

Estudos detectaram a ocorrência de MPs no solo em diversas regiões do mundo com maiores pesquisas na Ásia (Tabela 1). Nesses estudos os ambientes de coletas do solo foram variados, como provenientes de solos agrícolas, matas ciliares, áreas urbanas, manguezais, áreas de várzeas e proximidades de costas marítimas. As diferenças de abundâncias devem-se ao método de amostragem empregado em cada estudo, tipo de uso da terra e a fonte de MPs nos locais de amostragem. Os valores médios de abundância na Tabela 1 são para comparar o nível de poluição entre os diferentes locais. Atualmente, esses valores são expressos em concentrações numéricas (peças kg^{-1} , itens kg^{-1} , partículas kg^{-1}) ou concentração de massa (N kg^{-1} , g^{-1} , mg kg^{-1}) para os estudos sobre a distribuição de MPs no solo.

Existem diversas profundidades de amostragem e a maioria dos estudos foram realizadas na camada arável do solo (0 - 20 cm) pois é onde ocorre a distribuição de MPs e onde são cultivadas as plantas. Os polímeros mais frequentemente encontrados nos estudos são o PE e PP, em razão de serem os principais plásticos empregados nos sistemas de cobertura, indicando o *mulching* como uma das principais fontes contribuintes de MPs no solo. Além disso, as formas dos polímeros auxiliam a indicar as fontes dos MPs.

Atualmente, a unidade de dados, profundidade de amostragem, metodologias de separação e técnicas analíticas de identificação das pesquisas de distribuição de MPs no solo ainda não são padronizadas, dificultando assim, comparações precisas acerca do grau de poluição por MPs em diferentes locais (YANG et al., 2022b).

Tabela 1 – Estudos de abundância de microplásticos em ecossistemas terrestres. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.

País	Localização	Profundidade de amostragem	Abundância (valor médio)	Tamanho	Forma	Principais polímeros	Referência
Alemanha	Campos cultiváveis no norte da Alemanha	0 - 10 cm 10 - 20 cm 20 - 30 cm	3,7 partículas kg ⁻¹	1 – 5 mm	Fragmentos, fibras, plaquetas e folhas	PE, PP, PA, PVDF, PDAP, PMMA, PET, PVF, PVA, PVS e naylon	(HARMS et al., 2021)
Brasil	Baía de Todos os Santos, Bahia	0 - 3 cm 10 - 13 cm 30 - 33 cm	10.732 itens kg ⁻¹	0 - 200 µm (56%) 200 - 400 µm (35%) 400 - 600 µm (5%) 600 - 800 µm (2%) 800 - 1000 µm (1%) > 1000 µm (1%)	Fibras, fragmentos, filmes, pellets e espumas	n.d.	(PAES et al., 2022)
China	Província de Yunnan	0 - 10 cm	595,00 itens kg ⁻¹	< 1 mm (75,5%) 1 - 5 mm (24,5%)	Fragmentos, filmes, fibras e pellets	PP, PE poliolefina e rayon	(ZHANG et al., 2022b)
China	Área urbana de Nanjing	0 - 20 cm	461 itens kg ⁻¹	< 250 µm (38,1%) 250 - 500 µm (25,1%) 500 - 1000 µm (20,5%) 1000 - 1500 µm (8,9%) 1.500 - 3.000 µm (6,3%) 3.000 - 5.000 µm (1,1%)	Filme, espuma, fragmento, fibra e esferas	PET e PP	(ZHOU et al., 2022)
China	Província de Jiangsu e Xangai	0 - 20 cm	37,32 itens kg ⁻¹	< 0,1 mm (26%) 0,1 - 0,5 mm (49%) 0,5 - 5 mm (25%)	Fragmentos, fibras e filmes	PP, PE, PEBD, PS, CN, PA e rayon	(CAO et al., 2021)
China	Campos agrícolas na cidade de Shihezi,	0 - 20 cm	34.124 partículas kg ⁻¹	10 - 5000 µm	Filme, pellet e fibras	PP, PVC, PE e PA	(JIA et al., 2022)

continua

							conclusão
País	Localização	Profundidade de amostragem	Abundância (valor médio)	Tamanho	Forma	Principais polímeros	Referência
China	Área metropolitana de Xian	n.d. ^a	2000 itens kg ⁻¹	0 - 0,5 mm 0,5 - 1,0 mm 1,0 - 1,5 mm 1,5 - 2,0 mm > 2,0 mm	Fragmento, filme, fibra, pellet e espuma	PP, PE, PS, PVC e PET	(CHEN et al., 2022)
Espanha	Campos de hortaliças na região de Múrcia	0 - 10 cm	2116 partículas kg ⁻¹	n.d. ^a	n.d.	n.d.	(BERIOT et al., 2021)
México	Planície costeira do Golfo do México	0 - 20 cm	2,54 g ⁻¹ solo seco	40 - 500 µm	Fibras e fragmentos	n.d.	(ÁLVAREZ-LOPEZTELLO ; ROBLES; DEL CASTILLO, 2021)
Suíça	Áreas de várzea	0 - 5 cm	593 partículas kg ⁻¹	125 - 500 µm (85%) > 500 (15%)	n.d.	PE, PA, PS, PVC, PP e partículas de látex	(SCHEURER; BIGALKE, 2018)

Polipropileno (PP), polietileno (PE), polietileno de baixa densidade (PEBD), poliestireno (PS), nitrocelulose (CN), poliamida (PA) fluoreto de polivinilideno (PVDF), polidialftalato (PDAP), polimetilmetacrilato (PMMA), politereftalato (PET), polivinilformal (PVF), acetato de polivinila (PVA), estearato de polivinila (PVS) cloreto de polivinila (PVC) e estireno butadieno (SBR).

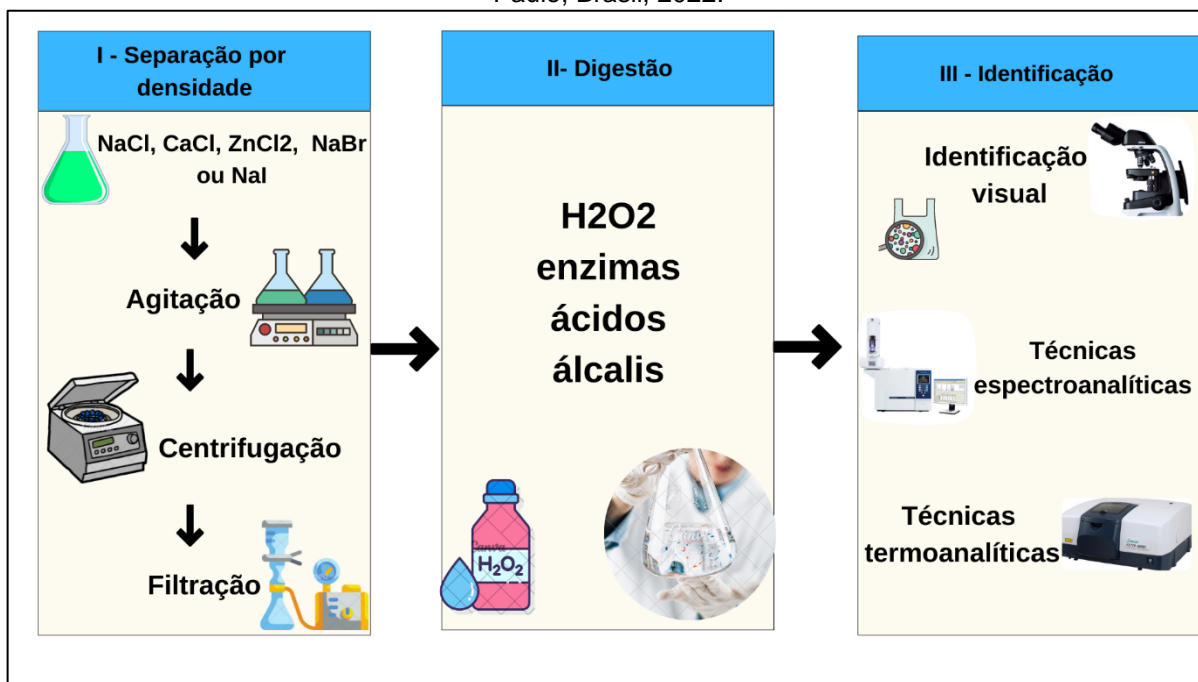
^anão descrito

2.3. Métodos de extração, separação e identificação de microplásticos em solos

Atualmente, estudos vêm sendo realizados para estabelecer procedimentos analíticos eficazes para a realização dos processos de extração, separação e identificação de MPs em solos, uma vez que, não existe uma metodologia padronizada e unificada. As metodologias existentes variam entre os grupos de pesquisa e isso tem sido um desafio, pois existe uma lacuna de conhecimento sobre MPs nos ecossistemas terrestres, presumivelmente porque não existem métodos padronizados para quantificação de plásticos em solos (HE et al., 2018).

As metodologias empregadas para análise de MPs do solo são divididas em três etapas (Figura 4). Primeiramente, coleta-se o solo em diferentes camadas, as quais são selecionadas a depender do objetivo da pesquisa (Tabela 1). Os locais selecionados de amostragem devem ser representativos da contaminação e/ou poluição microplástica para que as análises e quantificações subsequentes possam representar com precisão as áreas de estudos. Posteriormente, as amostras devem ser secas, peneiradas, digeridas, flutuadas, filtradas e identificadas (HE et al., 2018).

Figura 4 – Metodologia analítica para extração de microplásticos do solo. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.



Fonte: Autoria própria (2022)

A primeira etapa envolve a separação dos MPs do solo para a identificação e quantificação nas etapas subsequentes. Nota-se que na Tabela 1 a diferença de abundância dos MPs entre os locais é significativa. Essa diferença pode ser resultante da metodologia empregada para a extração e separação em cada estudo. De modo geral, a densidade dos MPs é menor do que a do solo. Assim, a separação dessas partículas pode ser realizada por um método de flotação empregando soluções saturadas de cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cálcio (CaCl_2), cloreto de zinco (ZnCl_2), brometo de sódio (NaBr) ou iodeto de sódio (NaI), onde os MPs flutuam até o sobrenadante e o solo desce até o fundo (YANG et al., 2022b). Dentre esses reagentes o NaCl é o mais utilizado pois é acessível, barato e ecologicamente correto. Posteriormente, as amostras são agitadas, centrifugadas e filtradas, visando aumentar a eficácia da separação pois, os MPs podem estar adsorvidos e/ou incorporados as partículas de solo e da matéria orgânica (HAN; LU; VOGT, 2019; ZHANG; LIU, 2018; ZHOU et al., 2018).

A segunda etapa inclui a digestão da amostra sob aquecimento visando a eliminação da matéria orgânica e liberação dos MPs. Para este fim, podem ser empregados oxidantes (peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e fenton), enzimas, ácidos ou álcali (hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH)) para a pré-digestão de diferentes amostras, tipos de MPs e conteúdos orgânicos.

Dentre esses reagentes, os ácidos são os menos eficientes para a digestão das amostras, pois, podem degradar as amostras de MPs (CATARINO et al., 2017; CLAESSENS et al., 2013). Scheurer e Bigalke (2018) verificaram que quantidades significativas da matéria orgânica foram digeridas após a adição de ácido nítrico (HNO_3), contudo, a morfologia de algumas partículas de polímeros como acrilonitrila butadieno estireno (ABS), poliamida (PA) e tereftalato de polietileno (PET) foram alteradas.

Li et al., (2019b) testaram diferentes métodos para a extração e separação de MPs em solos e verificaram que H_2O_2 (30 %) foi eficiente para a extração dos MPs nas amostras com alto teor de matéria orgânica. Hurley et al. (2018) aplicaram quatro protocolos para a remoção de matéria orgânica e avaliação da integridade de oito tipo de polímeros em solos: oxidação usando H_2O_2 (30 %), reagente de fenton e digestão alcalina com NaOH (10 M) e KOH (10 %). Os resultados demonstram que o reagente fenton é o mais adequado ao comparado com os demais, pois apresentou alta eficiência de extração e não danificou as partículas.

Até o presente momento, o H_2O_2 tem sido o reagente mais empregado para remover matéria orgânica de matrizes ambientais através da oxidação (HE et al., 2018; JABEEN et al., 2017; ZHANG et al., 2018). Liu et al. (2018) em seus tratamentos demonstraram que o tratamento com H_2O_2 removem com sucesso a matéria orgânica em amostras de solo com MPs.

A terceira etapa contempla a identificação e quantificação dos MPs, as quais podem incluir análises visuais, espectroscópicas e termoanalíticas. Nos estudos a combinação das análises visuais e analíticas são amplamente empregadas. Através da identificação visual pode-se obter de forma direta e rápida a textura superficial das partículas. Posteriormente, os MPs podem ser classificados com base em suas características como tamanho, forma e cor. Em relação a forma, cinco categorias de classificação podem ser adotadas: fibra, fragmentos, *microbeads*, filme e espuma.

Para a análise visual pode-se empregar o estereomicroscópio (CORRADINI et al., 2019; RONG et al., 2021). Os métodos de inspeção visual são simples e de baixo custo, contudo, apresentam desvantagens como erros na identificação e incapacidade de determinar a composição dos polímeros (HELCOSKI et al., 2020). Lenz et al. (2015) mostraram que a identificação visual usando critérios morfológicos levou a uma identificação errônea de uma quantidade de 57 % de partículas e fibras com dimensões $\leq 100 \mu m$ após a confirmação por micro-Raman.

Já os métodos espectroscópicos contemplam infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Raman e infravermelho próximo (NIR), dentre os quais FTIR e o Raman são os mais utilizados (YANG et al., 2022b). Por sua vez, as técnicas térmicas compreendem e espectrometria de massa de análise termogravimétrica (TGA-MS), espectrometria de massa de cromatografia gasosa de pirólise (Pyr-GC-MS) e espectrometria de massa de cromatografia gasosa de extração térmica (TED-GC-MS) (DAVID et al., 2018; DÜMICHEN et al., 2017; KÄPPLER et al., 2018; WAHL et al., 2021).

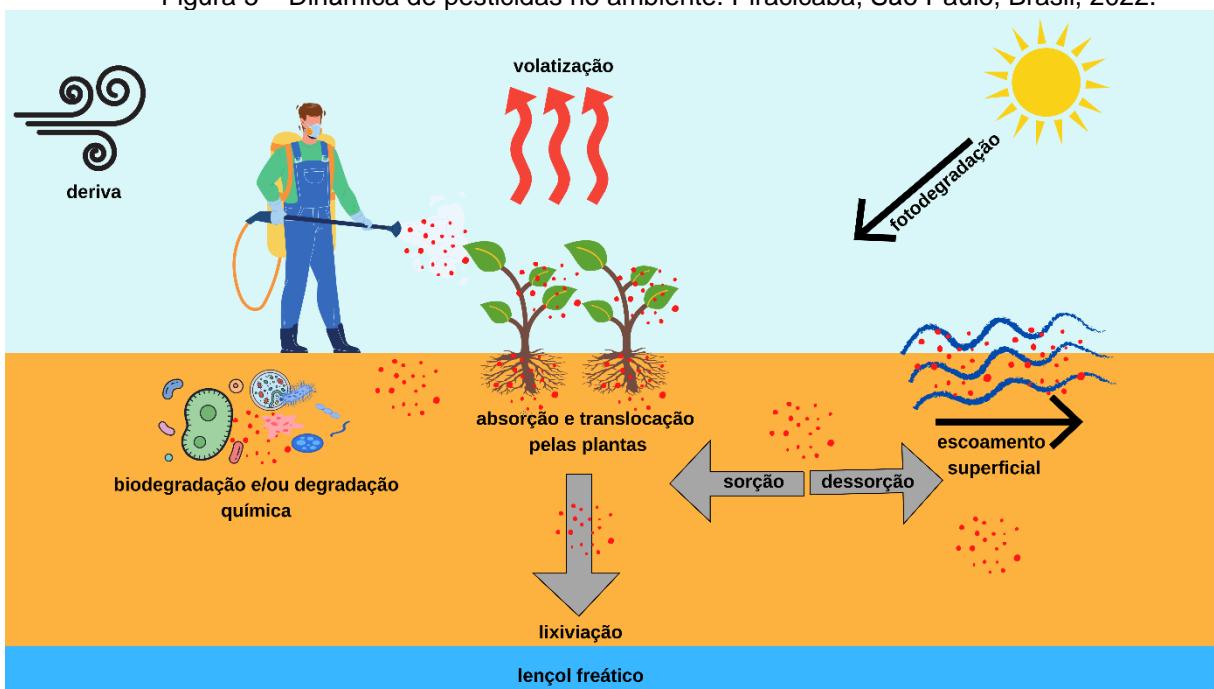
As metodologias de extração e separação de MPs em solos estão em constante atualização (YANG et al., 2022b). As metodologias disponíveis atualmente apresentam divergências entre si, como padrões de variabilidade espacial e temporal para as coletas, sequência das etapas, concentrações dos reagentes, dentre outros. Tendo em vista a ausência de padronização, as comparações entre os estudos tornam-se duvidosas, dificultando avaliar com precisão o nível da contaminação e/ou

poluição plástica dos locais. Assim, faz-se necessário que novos estudos sejam realizados pela comunidade científica para desenvolver um protocolo padrão para monitoramento de MPs em solos.

2.4. Dinâmica de pesticidas no ambiente

Após a aplicação de um pesticida, processos físicos, químicos e biológicos definem o seu comportamento no ambiente. Assim, a dinâmica de pesticidas no ambiente é gerida pelos processos de transformação (biodegradação, degradação química e fotodegradação), transporte (escoamento superficial, deriva, lixiviação e volatilização) e retenção (sorção e dessorção) (Figura 5). No ambiente, todos esses processos podem ocorrer simultaneamente (APARECIDO et al., 2010).

Figura 5 – Dinâmica de pesticidas no ambiente. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.



Fonte: Autoria própria (2022)

No solo o comportamento ambiental dos pesticidas é influenciado pelas características do solo, do tipo de aplicação, das condições ambientais e das propriedades físico-químicas do pesticida. Desse modo, tais fatores governam os processos de transformação, transporte e retenção dos pesticidas (JUNIOR; REGITANO, 2009; LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003; MELO et al., 2010).

Em relação às propriedades físico-químicas dos pesticidas que governam a sua dinâmica no solo, podem-se citar: constante da Lei de Henry (K_H), coeficiente de

partição octanol-água (K_{ow}), coeficiente de sorção (K_d , K_{oc}), constante de ionização ácida/básica (pK_a e pK_b), pressão de vapor (P_v), solubilidade em água (S_w) e o tempo de meia vida ($t_{1/2}$). Por sua vez, as propriedades físico-químicas do solo compreendem a textura (teor da fração argila), teor de carbono orgânico (CO), atividade microbiana, capacidade de troca catiônica, teor de matéria orgânica (MO), granulometria e pH. Já os fatores climáticos incluem a temperatura, pluviosidade, velocidade do vento, luminosidade e umidade (JUNIOR; REGITANO, 2009).

O processo de retenção diz respeito à capacidade do solo em reter e/ou fixar uma molécula de pesticida, reduzindo a sua disponibilidade na solução do solo, e conseqüentemente, impedindo que a molécula se mova na matriz do solo (JUNIOR; REGITANO, 2009). Esse processo envolve a sorção e a dessorção dos pesticidas. O processo geral que envolve o contato do pesticida com a matriz do solo, sem fazer distinção entre os processos específicos de partição, adsorção, absorção, difusão, e precipitação é descrito pela sorção (JUNIOR; REGITANO, 2009). Por sua vez, a dessorção é o caminho oposto da sorção, isto é, o processo pelo qual a molécula de pesticida consegue ser liberada da matriz do solo em que foi retida anteriormente. Caso a dessorção não ocorra e a molécula de pesticida continua sorvida no solo a partir de consecutivas extrações, afirmamos que esta se encontra sob a forma de resíduo ligado, isto é, numa fração não prontamente disponível (JUNIOR; REGITANO, 2009; LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).

No solo o processo de adsorção é o principal mecanismo de retenção dos pesticidas e compreende o processo de acumulação do soluto (pesticida) a superfície de um sólido (solo) por forças de atração físicas ou químicas como as forças de Van der Waals, ligações eletrostáticas e pontes de hidrogênio, ou ambos. O processo de retenção pelos constituintes do solo reduz a quantidade das moléculas de pesticidas presentes na solução do solo, e estabelece, a mobilidade, lixiviação, persistência e biodisponibilidade dessas moléculas no meio (JUNIOR; REGITANO, 2009; LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003).

Os estudos de sorção de pesticidas em solo podem ser realizados por métodos laboratoriais como o “*batch*” de equilíbrio estabelecido pela norma OECD – 106, “*Adsorption-desorption using a batch equilibrium method*” (OECD, 2000). Esse método baseia-se na agitação do solo junto com a solução de pesticida até a obtenção do tempo de equilíbrio. Posteriormente, os resultados são ajustados a modelos

matemáticos empíricos como o de Freundlich ou Langmuir para a obtenção de valores dos coeficientes de adsorção (K_f) e o grau de linearidade da reação.

Além disso, os coeficientes de sorção linear (K_d) e o sorção linear normalizado em função do teor de carbono orgânico do solo (K_{oc}) são importantes parâmetros para estimar o potencial de sorção das moléculas de pesticidas no solo. O K_d determina a intensidade da adsorção do pesticida pelo solo desconsiderando-se o efeito da concentração sendo expressa pela relação entre a concentração do pesticida sorvido nos colóides do solo e a concentração do composto na fase aquosa. Quanto menor o valor de K_d , maior a concentração do pesticida disponível na solução do solo, e conseqüentemente maior sua mobilidade (APARECIDO et al., 2010; JUNIOR; REGITANO, 2009; LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003; MELO et al., 2010).

O K_{oc} foi convencionado pois, na maioria das vezes a sorção dos pesticidas está relacionada à matéria orgânica do solo. Assim tal coeficiente pode ser empregado em modelos de simulação, uma vez que, com o K_{oc} médio disponível na literatura e com o valor do carbono orgânico do solo pode-se estimar o valor de K_d . Os solos com maior teor de matéria orgânica apresentam maior capacidade de retenção dos pesticidas, uma vez que, possuem mais sítios ativos de adsorção. Solos úmidos adsorvem menos os pesticidas ao comparados com os secos, pois, as moléculas de água competem com os pesticidas pelos sítios de adsorção (RICO-MARTÍNEZ et al., 2022).

A lixiviação diz respeito ao transporte vertical descendente dos pesticidas no perfil do solo. Os pesticidas podem ser lixiviados no solo pela chuva ou irrigação podendo essas moléculas se deslocar diretamente e atingir as águas subterrâneas subjacentes (RICO-MARTÍNEZ et al., 2022).

Os principais fatores que determinam se um pesticida tem potencial para ser lixiviado são a sua persistência, capacidade de sorção e tempo de meia-vida no ambiente. Os pesticidas que são degradados rapidamente têm menor potencial de lixiviação. Pesticidas com meia-vida superior a 21 dias, podem persistir tempo suficiente no ambiente para serem lixiviados ou se moverem por escoamento superficial antes de serem degradados (RICO-MARTÍNEZ et al., 2022). Solos com maior porosidade tem maior potencial de lixiviação (RICO-MARTÍNEZ et al., 2022).

Contudo, para que um pesticida possa ser lixiviado o mesmo deve estar na solução do solo, sorvido em pequenas partículas como ácidos fúlvicos e húmicos de baixo peso molecular, argila, aminoácidos, dentre outras. Vale ressaltar que os

processos de sorção exercem forte influência na lixiviação de moléculas de pesticidas no solo ou seja, quanto maior forem os coeficientes K_f , K_d e K_{oc} , menor será a mobilidade deste pesticida no perfil do solo conseqüentemente menor será a lixiviação da molécula (JUNIOR; REGITANO, 2009; LAVORENTI; PRATA; REGITANO, 2003; MELO et al., 2010).

A determinação do potencial de lixiviação e mobilidade de moléculas de pesticidas pode ser determinada por diversas técnicas como lisímetros, cromatografia em camada delgada do solo e lixiviação em colunas. Por meio do método OECD-312 “*Leaching in Soil Columns*” (OECD, 2004) é possível determinar em laboratório a lixiviação de pesticidas em colunas de solo.

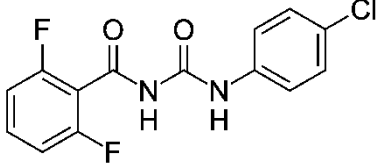
A mobilidade de pesticidas no solo pode ser estudada pela cromatografia em camada fina de solo (TLC) que tem como vantagens ser um método rápido, reprodutível e barato. Para este fim, pode-se empregar a norma OPPTS 835 1210 do EPA “*Soil Thin Layer Chromatography*” (USEPA, 1998). Este método é executado de modo semelhante às análises cromatográficas em camada delgada, com a fase estacionária formada pelo solo e empregando-se a água como fase móvel, sendo possível determinar a capacidade de arraste de um pesticida radiomarcado com ^{14}C . A mobilidade é, então, expressa pelo coeficiente de mobilidade (R_f).

2.5. Diflubenzuron

O diflubenzuron (1-(4-chlorophenyl)-3-(2,6-difluorobenzoil)ureia) é um inseticida e acaricida fisiológico derivado da ureia, empregado para controlar uma variedade de insetos que se alimentam de folhas. O produto atua impossibilitando a biossíntese de quitina. Após a ingestão do produto, as larvas têm dificuldades na ecdise, visto que o produto influencia na deposição de quitina, um dos componentes fundamentais da cutícula dos insetos. Isso resulta numa incapacidade em liberar a exúvia e finalmente conduz à morte das larvas. No Brasil o produto tem registro para as culturas do algodão, arroz, canola, citros, ervilha, feijão-caupi, fumo, gergelim, girassol, grão-de-bico, lentilha, milho, soja, tomate e trigo. Na cultura do tomate o inseticida atua no controle da broca-pequena-do-tomateiro (*Neoleucinodes elegantalis*). Ademais, possui as classificações toxicológica IV (pouco tóxico) e potencial de periculosidade ambiental II (muito perigoso ao meio ambiente) (ADAPAR, 2022c).

Em conformidade com suas propriedades físico-químicas pode ser classificado como um pesticida de baixa solubilidade aquosa, não volátil, não persistente, não lixiviável e lipofílico, conforme a Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas da molécula do diflubenzuron. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.

Propriedade	Diflubenzuron
Fórmula estrutural	
Nome comum	diflubenzuron
Fórmula química	C ₁₄ H ₉ ClF ₂ N ₂ O ₂
Número CAS	35367-38-5
Classe	inseticida
Nome químico (IUPAC)	1-(4-clorofenil)-3-(2,6-difluorobenzoil)urea
Grupo químico	benzoilfenilureia
Peso molecular (g mol ⁻¹)	310,68
Solubilidade em água a 20° C (S _w) (mg L ⁻¹)	0,08 (baixo)
Coeficiente octanol-água (K _{ow}) (Log)	3,89 (alto)
Pressão de vapor a 20°C (PV) (mPa)	0,00012 (baixa volatilidade)
Tempo de meia vida de degradação no solo (DT ₅₀) (d)	3 (não persistente)
K _f	65, 2 (não móvel)
Índice do potencial de lixiviação de GUS	0,17 (baixa lixivabilidade)

Fonte: Lewis et al. (2016)

Em relação ao seu comportamento no ambiente, possui alto coeficiente de sorção em solos (K_f = 65,2). Contudo, as características físico-químicas do solo podem influenciar nesses processos, como a matéria orgânica, a qual pode ocasionar variações na quantidade sorvida e disponibilidade na solução do solo. Sundaram, Sloane e Nott (1997) verificaram que em solo com teor de matéria orgânica mais elevado (21 %), houve maior sorção do pesticida (88 µg g⁻¹) e o mesmo não é dessorvido para a solução do solo. Além disso, ao determinarem o índice de GUS (do inglês, *Groundwater Ubiquity Score*) com valor de 1,39 (< 1,8), observaram baixo potencial de lixiviação da molécula.

Sundaram e Nott (1989) estudaram duas formulações comerciais de diflubenzuron (Dimilin® WP-25 e Dimilin® SC-48) e o produto técnico em dois tipos de solo florestais (arenoso e argiloso) e verificaram que, independente da dose aplicada (70, 210 e 630 g i.a. ha⁻¹), a mobilidade do pesticida foi baixa e não aumentou com a dosagem. Em ambos, o solo a partir da camada de 0 - 10 cm, bem como no lixiviado em todos os níveis de dosagem, nenhum resíduo foi detectado.

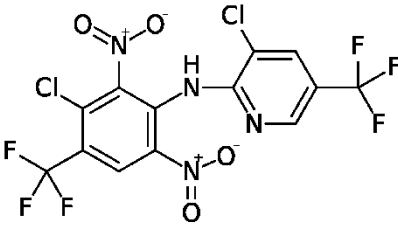
Em campos de arroz, o diflubenzuron apresentou rápida dissipação (DT₅₀ solo = 27,3 h) e baixa solubilidade em água (88,8 ± 4,0 µg L⁻¹) (MABURY; CROSBY, 1996). Ademais, em solos agrícolas a molécula apresentou DT₅₀ = 2 dias para a dose aplicada de 1 mg kg⁻¹ (NIMMO; DE WILDE; VERLOOP, 1984). Assim, nota-se que o diflubenzuron é não persistente no ambiente e pouco solúvel.

2.6. Fluazinam

O fluazinam (3-chloro-N-(3-chloro-5-trifluoromethyl-2-pyridyl)-α,α,α-trifluoro-2,6-dinitro-p-toluidine) é um produto com ação fungicida e acaricida do grupo químico das fenilpiridinilamina, com mecanismo de ação desacoplador da fosforilação oxidativa. No Brasil, o produto está registrado para as culturas da batata, cana-de-açúcar, feijão, girassol, maçã, morango, pêssego, soja e tomate. Na cultura do tomate, o fungicida combate à doença do mofo-branco (*Sclerotinia sclerotiorum*). Ademais, possui as classificações toxicológica I (extremamente tóxico) e potencial de periculosidade ambiental II (muito perigoso ao meio ambiente) (ADAPAR, 2022a).

De acordo com as suas propriedades físico-químicas, pode ser classificado como um pesticida ácido fraco, de baixa solubilidade aquosa, baixa volatilidade e lixiviabilidade. Ademais, é persistente no ambiente com ligeira mobilidade e caráter lipofílico, conforme a Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas da molécula do fluazinam. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.

Propriedade	Fluazinam
Fórmula estrutural	
Nome comum	fluazinam
Fórmula química	C ₁₃ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ O ₄
Número CAS	79622-59-6
Classe	fungicida
Nome químico (IUPAC)	3-cloro-N-(3-cloro-5-trifluorometil-2-piridil)- α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-p-toluidina
Grupo químico	fenilpiridinilamina
Peso molecular (g mol ⁻¹)	465.14
Solubilidade em água a 20° C (S _w) (mg L ⁻¹)	0,135 (baixo)
Coefficiente octanol-água (K _{ow}) (Log)	4,87 (alto)
Constante de dissociação do ácido a 25°C (pK _a)	7,22 (ácido fraco)
Pressão de vapor a 20°C (PV) (mPa)	0,0172 (baixa volatilidade)
Tempo de meia vida de degradação no solo (DT ₅₀) (d)	124 (persistente)
K _f	26,6 (ligeiramente móvel)
k _d	220 (não móvel)
Índice do potencial de lixiviação de GUS	1 (baixa lixiviabilidade)

Fonte: Lewis et al. (2016)

Na literatura, poucos estudos foram publicados sobre o comportamento do fluazinam em solos. Assim, os poucos estudos disponíveis descrevem a dinâmica da molécula no solo como persistente, uma vez que, não é facilmente biodegradável (HAKALA et al., 2020; HU; LEE; KIM, 1997), a sua degradação ambiental e dissipação no solo podem ser potencializadas por meio da fotólise, por condições anaeróbias e em solos com alto teor de matéria orgânica. Em estudos de campos realizados na China, Alemanha e Finlândia, o DT₅₀ variou significativamente entre 1 – 5, 8 – 41 e 45 – 165 dias, respectivamente (EFSA, 2008; HU; LEE; KIM,

1997). A Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (*EFSA*, na sigla em inglês), demonstrou que o DT_{50} de fluazinam no solo é de 17 - 226 dias sob condições aeróbicas e de 4 - 26 dias em condições anaeróbicas (EFSA, 2008). Hakala et al., (2020) encontram o DT_{50} do fluazinam entre 355 - 833 dias em laboratório e verificaram que a degradação da molécula foi intensificada pela abundância de matéria orgânica do solo, maior temperatura e umidade.

O fluazinam possui alto coeficiente de partição ($k_d = 220$), ou seja, trata-se de uma molécula não móvel no solo e possui forte capacidade de sorção nas partículas de solo. A sorção do fluazinam pode ser influenciada e correlacionada positivamente pelo teor de matéria orgânica do solo, isto é, a sorção do pesticida é maior quando há maior presença de matéria orgânica no solo. A presença dos substitutos cloro (Cl) e flúor (F) retardam a degradação biológica da molécula (HAKALA et al., 2020).

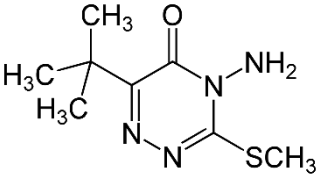
Em relação a sua movimentação, o fluazinam tem baixo potencial de lixiviação no solo (HAKALA et al., 2014). Em estudo de lixiviação em colunas de solo do total aplicado 0,66 % foram lixiviados (USEPA, 2009). Já em estudo de campo na Finlândia em um solo silte, 0,01 % da molécula foi transportada pelo escoamento superficial (LAITINEN et al., 2000).

2.7. Metribuzin

O metribuzin (4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-one) é um herbicida seletivo, de ação sistêmica, apresentado sob a forma de suspensão concentrada, aplicado em pré-emergência nas culturas da batata, café, cana-de-açúcar, mandioca e soja, pós-emergência no trigo e pré e pós-emergência na cultura do tomate, visando o controle de plantas daninhas de folhas largas e algumas folhas estreitas. Ademais, possui as classificações toxicológica III (medianamente tóxico) e do potencial de periculosidade ambiental II (muito perigoso ao meio ambiente) (ADAPAR, 2022b).

Em conformidade com suas propriedades físico-químicas pode ser classificado como um pesticida de base forte, alta solubilidade em água, hidrofílico e de baixa volatilidade. É um pesticida não persistente no ambiente, móvel e com alto potencial de lixiviabilidade, conforme a Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas da molécula do metribuzin. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.

Propriedade	Metribuzin
Fórmula estrutural	
Nome comum	metribuzin
Fórmula química	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS
Número CAS	21087-64-9
Classe	herbicida
Nome químico (IUPAC)	4-amino-6-terc-butil-4,5-di-hidro-3-metiltio-1,2,4-triazin-5-ona
Grupo químico	triazinone
Peso molecular (g mol ⁻¹)	214,29
Solubilidade em água a 20° C (S _w) (mg L ⁻¹)	10.700 (alto)
Coefficiente octanol-água (K _{ow}) (Log)	1,75 (baixo)
Constante de dissociação da base a 25°C (pK _b)	Pkb = 12,8 (base forte)
Pressão de vapor a 20°C (PV) (mPa)	0,121 (baixa volatilidade)
Tempo de meia vida de degradação no solo (DT ₅₀) (d)	7,03 (não persistente)
K _f	0,874 (móvel)
Índice do potencial de lixiviação de GUS	2,96 (alta lixiviabilidade)

Fonte: Lewis et al. (2016)

O metribuzin apresenta baixo coeficiente de sorção no solo, alta mobilidade e é pouco persistente no ambiente (LEWIS et al., 2016). Contudo, as características físico-químicas do solo podem interferir na sua dinâmica ambiental e ocasionar modificações nas quantidades sorvidas e disponíveis na solução do solo, na sua degradação e lixiviabilidade. López-Piñeiro et al. (2013) constataram que a adsorção do metribuzin aumentou significativamente com a adição de materiais orgânicos no solo, bem como a degradação da molécula. Os materiais orgânicos com maior tempo de envelhecimento reduziram significativamente a lixiviação do metribuzin. O emprego de biochar aumentou a sorção do metribuzin conforme

verificado por Mendes et al. (2019), onde independente da forma de aplicação do biochar de osso bovino, a sorção do metribuzin aumenta e diminui sua mobilidade e lixiviabilidade em um solo tropical.

No que diz respeito a sua movimentação no perfil do solo, o metribuzin possui alta lixiviabilidade. Todavia, isso depende de alguns fatores como o tipo de solo e precipitação pluviométrica. Em baixas precipitações (36 e 65 mm) o metribuzin apresentou alta lixiviabilidade em um solo de textura média arenosa (SILVA JUNIOR; QUEIROZ; MARTINS, 2015). Ben et al. (2015) verificaram que independentemente do tipo de solo (Latosolo Vermelho e Neossolo Quartzarênico) o metribuzin apresentou alto potencial de lixiviação, e quanto maior a lâmina de água aplicada (0, 20, 40, 60, 80 e 100 mm), maior a profundidade alcançada da molécula.

Em relação a sua degradação o metribuzin é considerado uma molécula não persistente no ambiente pois possui DT_{50} curto. De fato, em condições de campo duas doses do metribuzin foram aplicadas 210 g ha^{-1} e 630 g ha^{-1} e o DT_{50} foi determinado após nove e doze dias, respectivamente (CAMPANHOLA; HAMPSON BROMILOW; LORD, 1982). Vale ressaltar que as características físico-químicas do solo, como teor de argila, matéria orgânica, atividade de microrganismos e umidade interferem na taxa de degradação do metribuzin (NOSHADI; HOMAEE, 2018).

2.8. Comportamento de pesticidas sob influência de microplásticos em solos

Sabe-se que os MPs e poluentes orgânicos coexistem no solo e tais partículas podem sorver esses compostos devido a sua grande área superficial. Além disso, os MPs podem ser carreadores de pesticidas, podendo ser transportados por longas distâncias (CAMACHO et al., 2019; CHEN et al., 2017; LIU et al., 2018). Ademais, a partir da sorção de poluentes orgânicos nos MPs, a toxicidade dessas partículas pode aumentar e ocasionar efeitos adversos em organismos (DENG et al., 2018; GANDARA E SILVA et al., 2016; LUAN et al., 2019). Estes podem estar presentes na cadeia alimentar, e, ainda, ocasionar riscos para a saúde humana (NEVES et al., 2015; SUN et al., 2017).

Estudos têm evidenciado que os MPs podem sorver moléculas de pesticidas no solo e influenciar na sua dinâmica como nos processos de sorção, lixiviação e degradação (FANG et al., 2019; HU et al., 2021; LAN et al., 2021; LIU et al., 2022; WANG et al., 2020b; WU et al., 2022). Zhu et al. (2022) verificaram que MPs de

polietileno (PE), poliestireno (PS) e cloreto de polivinila (PVC) podem sorver o fenantreno e retardar sua lixiviação no solo modificando seu comportamento.

Após, a sorção de pesticidas em MPs de PE, a sua persistência no ambiente pode ser alterada, prolongando o tempo de meia-vida, especialmente para pesticidas com DT_{50} moderados e altos valores de K_{ow} (WANG et al., 2020a).

Os processos de sorção dos pesticidas na superfície dos MPs são influenciados por diversos fatores, como tamanho da partícula, tipo de MPs, pH, força iônica e teor de matéria orgânica do meio (LIU et al., 2022). Fang et al. (2019) estudaram a sorção de três fungicidas triazólicos (hexaconazole, miclobutanil e triadimenol) em MPs de poliestireno e concluíram que tais partículas podem sorver os pesticidas e serem um sumidouro dessas moléculas no ambiente. Também evidenciaram que as interações hidrofóbicas e eletrostáticas foram responsáveis pelo processo de sorção, além do tamanho das partículas de MPs e dos fatores ambientais que influenciam nesses processos.

Além disso, outros fatores como idade do polímero e características físico-químicas das moléculas de pesticidas influenciam no processo de retenção dos pesticidas na superfície dos MPs. Lan et al. (2021) constataram que filmes de polietileno agrícola envelhecidos possuem maior capacidade de sorção ao serem comparados com os primitivos e a capacidade de adsorção de pesticidas (carbendazim, diflubenzuron, malathion e difenoconazol) em MPs foi positivamente correlacionada com coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}).

Diante do exposto acima, com o uso generalizado de plásticos e sua disposição inadequada no solo, a coexistência entre MPs e poluentes orgânicos em especial os pesticidas existirá no solo e representará um risco maior para os ecossistemas terrestres. Desse modo, novas pesquisas devem ser direcionadas para estudar o comportamento e os mecanismos de sorção de MPs em moléculas orgânicas.

2.9. Ecotoxicidade de microplásticos em organismos não-alvo do solo

A mesofauna do solo (por exemplo, minhocas, ácaros, colêmbolos) é responsável por inúmeras funções ecológicas no solo, como a decomposição da matéria orgânica e ciclagem de nutrientes. Contudo, devido à presença de MPs no solo a abundância desses organismos podem diminuir, conseqüentemente, uma

perda adicional desses organismos-chave por MPs pode representar uma ameaça ao funcionamento dos ecossistemas a longo prazo (QI et al., 2020).

Estudos têm relatado que a presença de MPs no solo apresenta potenciais perigos para organismos não-alvo do solo (CAO et al., 2017; CHAE; AN, 2018; DE SOUZA MACHADO et al., 2018; HUERTA LWANGA et al., 2016, 2017a, 2017b; RILLIG; INGRAFFIA; DE SOUZA MACHADO, 2017; RILLIG; ZIERSCH; HEMPEL, 2017). Huerta Lwanga et al. (2016) estudaram a sobrevivência e a aptidão de minhocas expostas a MPs em serapilheira nas concentrações de 7, 28, 45 e 60 % (p/p). Após 60 dias nas concentrações de 28, 45 e 60 % houve maior mortalidade e redução dos organismos ao comparado com o controle e a concentração de 7 %. O estudo também demonstrou quais os mecanismos de transporte, os tamanhos e as concentrações de MPs que apresentam riscos para os ecossistemas terrestres.

Cao et al. (2017) verificaram que em baixas concentrações (≤ 5 % p/p), os MPs presentes no solo não ocasionaram mortalidade em minhocas. No entanto, quando as concentrações aumentaram para 1 e 2 % (p/p), houve inibição significativa do desenvolvimento dos organismos, bem como, maior mortalidade.

Os efeitos adversos dos MPs nos organismos do solo podem ser causados principalmente pelo acúmulo dessas partículas no intestino e no estômago dos organismos, o qual pode danificar seus sistemas imunológicos e interferir no seu comportamento alimentar, desenvolvimento e ocasionar mortalidade (QI et al., 2020). Contudo, esses efeitos dependem do tipo de polímero, organismos, tamanho e concentração dos MPs no solo. A Tabela 5 exhibe alguns estudos realizados sobre os efeitos adversos de MPs em organismos não-alvo do solo.

Apesar destes resultados da toxicidade de MPs as pesquisas são iniciais e precisam ser mais exploradas levando em consideração diferentes organismos e de níveis tróficos variados, distintos tipos de polímeros e tamanho das partículas, com a finalidade de compreender a exposição e os possíveis efeitos ecotoxicológicos e, com base nisso, avaliar o risco ambiental dessas partículas.

Tabela 5 – Estudos realizados sobre diferentes tipos e concentrações de microplásticos em organismos não-alvo do solo. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.

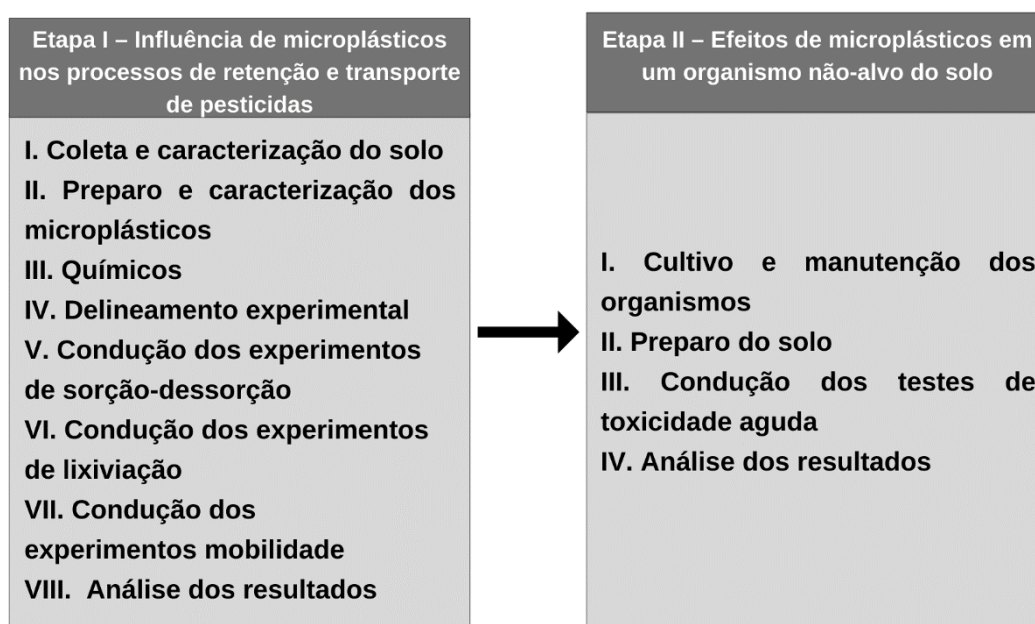
Organismo	Tipo de polímero	Tamanho do microplástico	Concentração	Efeitos adversos observados	Referência
Minhoca (<i>Lumbricus terrestris</i>)	Poliéster	Comprimento: 361,6 ± 387,0 µm e diâmetro médio: 40,7 ± 3,8 µm	0, 0,1 e 1,0 % (p/p)	Após 35 dias as minhocas não apresentaram mortalidade ou comportamento de evitação aos microplásticos. Porém, houve alteração da expressão dos biomarcadores de estresse <i>mt-2</i> e <i>hsp70</i> .	(PRENDERGAST-MILLER et al., 2019)
Minhoca (<i>Eisenia andrei</i>)	Polietileno	250 - 1000 µm	0, 62,5, 125, 250, 500 e 1000 mg kg ⁻¹ de solo	Após 28 dias não foram observados efeitos significativos na reprodução dos organismos. Contudo, Danos histopatológicos foram observados no intestino dos animais.	(RODRIGUEZ-SEIJO et al., 2017)
Minhoca (<i>Oligochaeta, Lumbricidae</i>)	Polietileno	200 - 300 µm	0, 7, 28, 45 e 60 % (p/p)	Após 60 dias houve mortalidade, redução do crescimento e mobilidade dos organismos.	(HUERTA LWANGA et al., 2017a)
Colêmbolo (<i>Cryptopygus antarcticus</i>)	Poliestireno	≤ 100 µm	n.d.	Foram encontradas partículas de microplásticos no intestino dos organismos, evidenciando que tais partículas estão presentes em teias alimentares terrestres da Antártica.	(BERGAMI et al., 2020)
Minhoca (<i>Enchytraeus crypticus</i>)	Poliestireno	0,05 - 0,1 µm	0, 0,025, 0,5 e 10 % (p/p)	Redução do peso, redução das famílias, reduções significativas na abundância das famílias Rhizobiaceae, Xanthobacteraceae e Isosphaeraceae presente na microbiota.	(ZHU et al., 2018)

^anão descrito

3. MATERIAL E MÉTODOS

Esta pesquisa foi realizada em duas etapas, conforme o fluxograma da Figura 6. Todos os estudos descritos na Figura 6 foram conduzidos no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA/USP) no município de Piracicaba, São Paulo, Brasil (22° 42' 52' S, 47° 37' 10' W).

Figura 6 – Fluxograma das atividades realizadas nessa pesquisa dividido em duas etapas. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.



Fonte: Autoria própria (2022)

3.1. Etapa I – Influência de microplásticos nos processos de retenção e transporte de pesticidas

3.1.1. Coleta e caracterização do solo

O solo utilizado nos experimentos de sorção-dessorção, lixiviação, mobilidade e ecotoxicológico foram coletados em amostras deformadas na superfície do solo (0 – 20 cm), após remoção da camada vegetal, em uma área sem histórico de contaminação por pesticidas e MPs no município de Piracicaba, São Paulo, Brasil. Posteriormente, as amostras foram secas ao ar, em temperatura ambiente (25 ± 5 °C), destorroadas, em seguida peneiradas em malha de 2 mm de abertura e

homogeneizadas para posterior análise de suas propriedades físicas e químicas de rotina (EMBRAPA, 1997). O preparo do solo foi realizado no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Ciência do Solo da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo (ESALQ/USP). As propriedades físico-químicas do solo são apresentadas na Tabela 6. O solo é classificado como Latossolo Amarelo com textura arenosa (MENDES et al., 2021).

Tabela 6 – Características físico-químicas do solo. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.

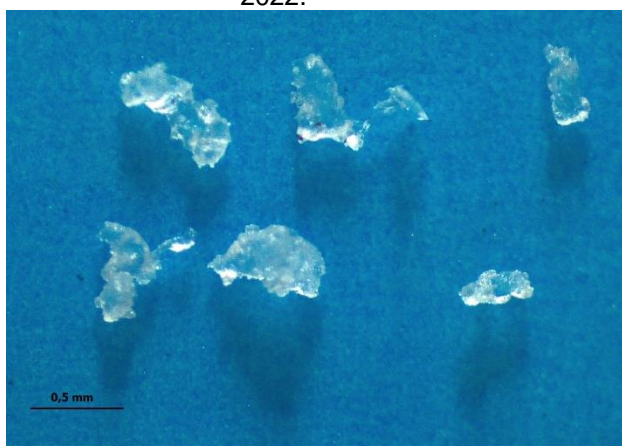
Parâmetros	Resultados
pH (CaCl ₂)	5,44
M.O. Colorimétrica (g dm ⁻³)	26,1
C. O. (g dm ⁻³)	15,1
Fósforo Resina (mg dm ⁻³)	12,7
S Fosfato de cálcio 0,01 mol L ⁻¹ (mmolc dm ⁻³)	13,6
Cálcio KCl 1 mol L ⁻¹ (mmolc dm ⁻³)	61,4
Magnésio KCl 1 mol L ⁻¹ (mmolc dm ⁻³)	11,3
Potássio Resina (mmolc dm ⁻³)	6,27
Alumínio KCl 1 mol L ⁻¹ (mmolc dm ⁻³)	<0,1
H + AL SMP (mmolc dm ⁻³)	19,2
SB (mmolc dm ⁻³)	79
CTC (mmolc dm ⁻³)	98,2
V (%)	80
m (%)	0
B água quente (mg dm ⁻³)	<0,12
Cu (mg dm ⁻³)	0,5
Fe DTPA (mg dm ⁻³)	33,4
Mn DTPA (mg dm ⁻³)	43,5
Zn DTPA (mg dm ⁻³)	2,7
Na Mehlich (mg dm ⁻³)	11
Si CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹ (mg kg ⁻¹)	<7,2
Areia total (g kg ⁻¹)	834
Silte (g kg ⁻¹)	25
Argila (g kg ⁻¹)	141

3.1.2. Preparo e caracterização dos microplásticos

Os MPs foram adquiridos por meio de uma parceria com a Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Campus Sorocaba. As concentrações ambientais de MPs no solo foram relatadas na faixa entre 0,03 - 6,75 % (p/p) (FULLER; GAUTAM, 2016). Com base nesses dados foram adotadas as concentrações de 0,25, 1 e 4 % (p/p) de MPs, uma vez que, estão em conformidade com a literatura, em concentrações já encontradas previamente no solo.

Os MPs foram peneirados em malha na faixa de 100 - 1000 μm , visando a definição de uma faixa granulométrica para os estudos (Figura 7). Tal escolha levou em consideração o livre arbítrio dos pesquisadores em definir a classe de tamanho dos MPs em seus estudos, devido ao não consenso do tamanho abaixo do qual um pequeno pedaço de plástico deve ser denominado como MPs (HARTMANN et al., 2019). Por fim, os MPs foram lavados com metanol por 3 vezes e secos a 45°C em estufa por 48 horas visando eliminar quaisquer contaminantes orgânicos que pudessem estar aderidos às partículas e interferir nos estudos (LAN et al., 2021).

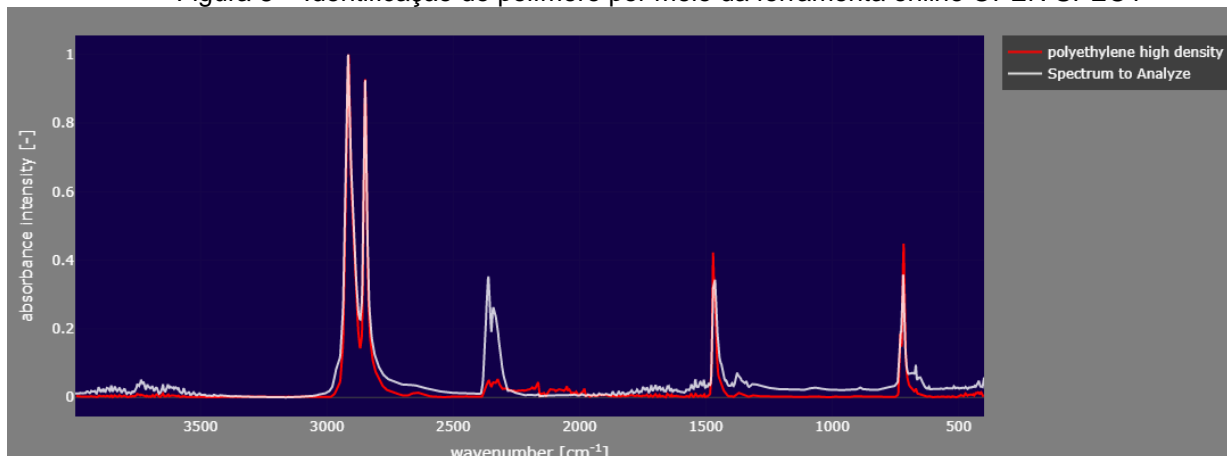
Figura 7 – Microplásticos com tamanho entre 100 - 1000 μm . Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.



A confirmação da identidade química dos MPs foi realizada por meio da análise de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier – FTIR. A ferramenta online OPEN SPECY, que possui espectros de referência de acesso aberto foi utilizada para confirmar a identidade do polímero. O grau de correlação entre o espectro de referência e o espectro da amostra (Figura 8) foi medido por meio do coeficiente de correlação de Pearson (r). O r obtido foi de 0,94, indicando forte relação

estatística entre os espectros, isto é, confirmando a identidade química da amostra como PEAD.

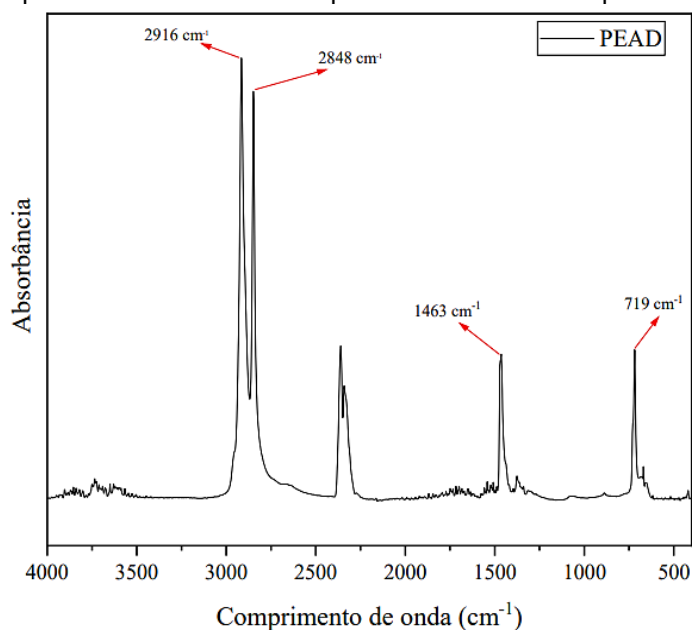
Figura 8 – Identificação do polímero por meio da ferramenta online OPEN SPECY



Na Figura 9 pode ser observado o espectro de absorvância da amostra, obtido por meio da técnica FTIR-ATR. As regiões do espectro que estão destacadas são características do polímero PEAD e podem ser utilizadas para a identificação química do mesmo.

1. Pontos 2916 e 2848 cm^{-1} : Região referente ao estiramento da ligação C-H.
2. Ponto 1463 cm^{-1} : Referente a deformação angular da ligação C-H.
3. Ponto 719 cm^{-1} : Refere - se à deformação angular da ligação C-H em cadeias que possuem mais de três grupos CH_2 .

Figura 9 – Espectro de absorvância do polímero PEAD obtido por meio de FTIR-ATR.



3.1.3. Químicos

Para os estudos de sorção-dessorção, lixiviação e mobilidade foram utilizadas as moléculas radiomarcadas dos pesticidas ^{14}C -diflubenzuron, ^{14}C -fluazinam e ^{14}C -metribuzin, bem como seus padrões analíticos. Na Tabela 7 são apresentados os detalhes das soluções de trabalhos.

Tabela 7 – Detalhes das soluções de trabalhos utilizadas. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.

	Unidade	Pesticida		
		Diflubenzuron	Fluazinam	Metribuzin
DMR^a	g L ⁻¹	240	500	480
Molécula radiomarcada	Atividade específica (MBq mg ⁻¹)	721.500	276,1	2,3
	Pureza (%)	98	98	98
	Empresa fornecedora	Basf (Alemanha)	ISK	Izotop (Hungria)
	Pureza (%)	99,8	99,8	99,8
Produto frio (padrão analítico)	Solvente	Acetona	Acetona	Acetona
	Empresa fornecedora	Sigma Aldrich (Estados Unidos)	Sigma Aldrich (Estados Unidos)	Sigma Aldrich (Estados Unidos)

^aDose máxima recomendada para a cultura do tomate.

3.1.4. Delineamento experimental

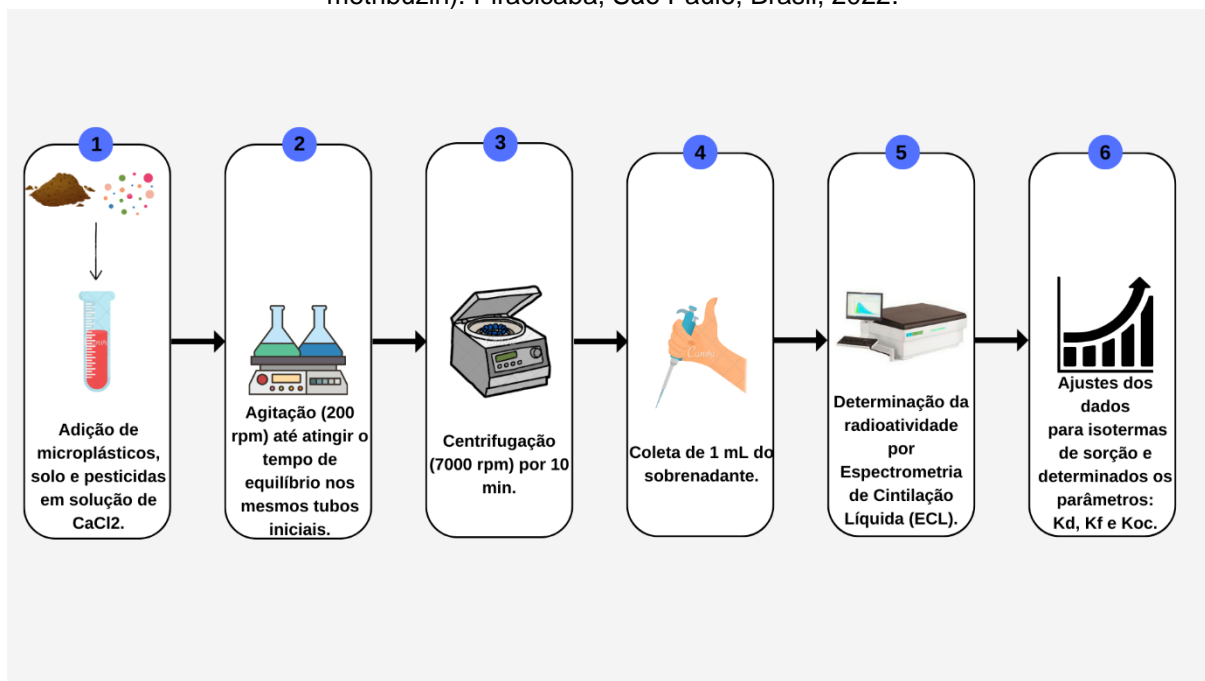
O delineamento experimental para os estudos de sorção-dessorção, foram realizados em blocos casualizados com arranjo fatorial 4 x 5 onde foram aplicados quatro concentrações de MPs (0, 0,25, 1 e 4 % p/p), cinco concentrações de 0,25, 0,5, 1, 2 e 4 vezes da dose recomendada dos pesticidas diflubenzuron, fluazinam e metribuzin para o cultivo do tomate (Tabela 7) em um tipo de solo (latossolo amarelo). Por sua vez, os ensaios de lixiviação e mobilidade foram realizados em blocos casualizados com arranjo fatorial 4 x 1 onde foram aplicados quatro concentrações de MPs (0, 0,25, 1 e 4% p/p), a dose de campo recomendada dos pesticidas diflubenzuron, fluazinam e metribuzin para o cultivo do morango do tomate em um tipo de solo (latossolo amarelo). Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

3.1.5. Condução dos experimentos de sorção-dessorção

Os estudos de sorção-dessorção foram realizados de acordo com a Norma 106 da *Organization for Economic Co-operation and Development* – OECD que dispõe sobre “*Adsorption-desorption using a batch equilibrium method*” (OECD, 2000).

Primeiramente, foi definido a proporção solo-solução de 1:5 (m v⁻¹) a ser utilizada, em teste preliminar de acordo com a OECD (2000), isto é, cada unidade experimental continha 20 mL da solução de pesticida em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ com 4 g de solo seco em um tubo de Teflon de 50 mL. Essa proporção foi definida considerando 50 % de sorção mínima e 80 % de sorção máxima para todos os três pesticidas (metribuzin, diflubenzuron e fluazinam). Nas unidades experimentais controle foram adicionados solo + pesticida e nas demais, ainda adicionadas as diferentes concentrações de MPs (0,25, 1 e 4% p/p). Posteriormente, foram determinados os tempos de equilíbrios para cada pesticida onde cada unidade experimental foi disposta em mesa agitadora horizontal (modelo TE 140, Tecnal), sob agitação constante a 200 rpm, em sala escura e climatizada (20 ± 2 °C). O tempo de equilíbrio encontrado para o metribuzin foi de 48h, 72 h para o diflubenzuron e 168 h para o fluazinam. Em seguida, os tubos foram centrifugados a 7000 rpm por 10 min (Hitachi CF16RXII, Hitachi Koki Co., Ltd.) e 1 mL do sobrenadante foi coletado, adicionado a 10 mL de solução cintiladora (Última Gold™, PerkinElmer, Waltham, MA, EUA), em duplicata, realizada a leitura por 5 min em Espectrômetro de Cintilação Líquida (ECL) (Tri-Carb 2910 TR LSA, LSA PerkinElmerPerkinElmer, Waltham, MA, EUA), para a determinação da radioatividade presente na amostra. O total dos pesticidas sorvidos no solo na ausência e presença de MPs foi determinado pela diferença entre a concentração inicial do pesticida na solução e a concentração presente no sobrenadante decorrido o tempo de equilíbrio (Figura 10).

Figura 10 – Esquema representativo da realização do experimento de sorção dividido em seis etapas. O estudo foi realizado separadamente para cada pesticida (diflubenzuron, fluazinam e metribuzin). Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.



Fonte: Autoria própria (2022)

Os estudos de dessorção foram realizados após a adição de 10 mL da solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (ausentes de pesticidas) nas mesmas amostras do ensaio de sorção, após retirada de todo o sobrenadante restante no tubo de teflon. Posteriormente, as amostras foram submetidas aos mesmos procedimentos empregados nos ensaios de sorção em que os tubos foram agitados e centrifugados. Após a centrifugação, as alíquotas de 1 mL do sobrenadante foram coletadas e a leitura da radioatividade por ECL foi realizada, em duplicata. Os cálculos da fração dessorvida dos pesticidas foi determinado pela diferença entre a concentração do pesticida sorvido e a concentração dessorvida dos pesticidas em solução.

Assim, foram determinados os coeficientes de sorção por meio da equação $K_d = C_s / C_e$, em que C_s é a concentração do pesticida sorvido no solo ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) e C_e é a concentração do pesticida em equilíbrio na fase líquida ($\mu\text{mol L}^{-1}$). Em seguida, determinado o coeficiente de sorção normalizado para o teor de CO pela equação $K_{oc} = (K_d / \%CO) \times 100$, em que % CO refere-se a porcentagem de CO do solo.

As isotermas de sorção foram determinadas pela equação de Freundlich: $C_s = K_f \times C_e^{1/n}$; em que C_s é a concentração ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) do pesticida sorvido ao solo depois do equilíbrio; $K_{fsorção}$ é a constante de equilíbrio de Freundlich ($\mu\text{mol}^{(1-1/n)}$).

$L^{1/n}Kg^{-1}$); C_e é a concentração do pesticida ($\mu\text{mol L}^{-1}$) após o equilíbrio e $1/n$ é o grau de linearidade da isoterma. Os valores de K_f da sorção e dessorção foram determinados por meio da inclinação e intercepção da equação de Freundlich e ajustados em relação ao teor de CO do solo, com a finalidade de obter a constante de equilíbrio K_{foc} : $K_{foc} = (K_d/\%CO) \times 100$. Para os estudos de dessorção, os valores de $K_{fdessorção}$ e $1/n$ foram calculados da mesma maneira que os coeficientes da sorção.

Por fim, foi determinado o coeficiente de Histerese (H) para as isotermas de sorção-dessorção em conformidade com a equação $H = (1/n_{dessorção}) / (1/n_{sorção})$, em que $1/n_{sorção}$ e $1/n_{dessorção}$ são os declives da equação de Freundlich obtidos para as isotermas de sorção e dessorção, respectivamente.

3.1.6. Condução dos experimentos de lixiviação

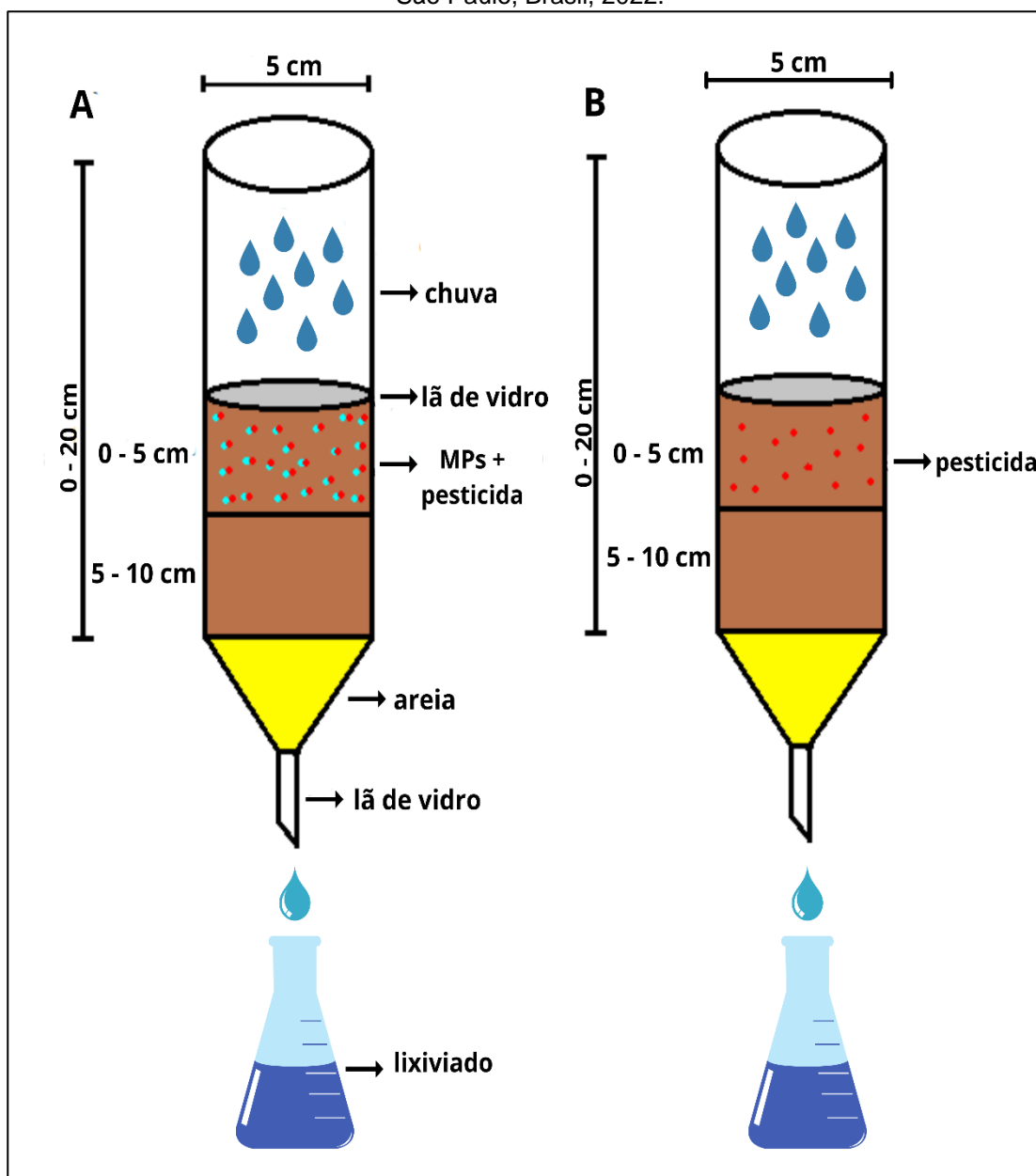
O estudo de lixiviação foi realizado por meio da adaptação da norma OECD-312 que dispõe sobre “*Leaching in Soil Columns*” (OECD, 2004) e teve por objetivo determinar em laboratório, por meio de técnicas radiométricas e colunas de solo, a lixiviação dos pesticidas diflubenzuron, fluazinam e metribuzin sob a presença e ausência de MPs em solos.

Primeiramente, foi realizada a sorção dos pesticidas aos MPs para posterior montagem das colunas. Em tubos de teflon de 250 mL foram adicionadas as três concentrações de MPs (0,25, 1 e 4% p/p) e os pesticidas, na dosagem recomendada de campo para a cultura do tomate, para cada um dos pesticidas (^{14}C -diflubenzuron, ^{14}C -fluazinam e ^{14}C -metribuzin) (Tabela 7), em solução de CaCl_2 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$). Foram utilizadas as mesmas proporções de solo: solução encontradas no estudo de sorção de 1:5 (m v^{-1}). Em seguida, os tubos foram dispostos em mesa agitadora a 200 rpm até a obtenção do tempo de equilíbrio para os pesticidas (Tópico 3.1.5). Após o término do tempo de equilíbrio, os MPs foram filtrados em um aparato de bomba a vácuo e secos em estufa a $45 \text{ }^\circ\text{C}$, por 48 horas. Em seguida, duplicatas de 0,1 g dos MPs foram queimadas em oxidador biológico (OX500, R.J. Harvey Instrument Corporation, Tappan, NY, EUA). Neste processo, todo o carbono orgânico da amostra, na forma de $^{14}\text{CO}_2$ desprendido com a queima no oxidizer, proveniente dos pesticidas ^{14}C -diflubenzuron, ^{14}C -fluazinam e ^{14}C -metribuzin, foi fixado em solução cintiladora e a radioatividade quantificada em ECL. Ainda, alíquotas de 1 mL do sobrenadante

coletada foram adicionadas a 5 mL de solução cintiladora e mensuradas em ECL, para a quantificação do total inicial a ser aplicado e auxílio posterior nos cálculos do balanço de massa. A radioatividade de cada subamostra de MPs foi extrapolada para a massa total e a quantidade de pesticida sorvido, expressa em porcentagem relativa da quantidade de pesticida aplicada inicialmente.

Em seguida, os MPs com os pesticidas sorvidos foram misturados proporcionalmente ao solo e iniciada a montagem das colunas. Assim, foram montadas colunas de vidro de 20 cm para cada tipo de tratamento, em duplicata. Na extremidade cônica foram adicionadas lã de vidro e areia de quartzo previamente lavada com ácido clorídrico (HCL), seca em estufa a 100°C. As colunas foram empacotadas até a altura de 10 cm com solo sem MPs e na camada de 0 – 5 cm foram aplicados os MPs contaminados com os pesticidas juntos ao solo. Na coluna controle foram aplicados apenas os pesticidas, ou seja, sem a presença de MPs, com preenchimento total de solo sem MPs, conforme a Figura 11. O solo foi adicionado às colunas em pequenas porções, vibrando o conjunto para acomodar o material, evitando-se assim, a formação de bolhas de ar. Para o controle de reprodutibilidade foi adicionada as mesmas quantidades de solo em todos os tratamentos. Foram montadas 2 repetições para cada concentração de MPs e um controle (ausência de MPs) para os três pesticidas, totalizando 24 colunas.

Figura 11 – Representação esquemática da montagem das colunas de lixiviação com a adição de microplásticos (0,25, 1 e 4% p/p) + pesticida (diflubenzuron, fluazinam e metribuzin) na camada de 0 - 5 cm. Cada coluna foi montada separadamente, para cada concentração de microplástico e presença de cada pesticida (A) e o controle apenas com o pesticida (B). Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.



Fonte: Autoria própria (2022)

Em seguida, cada coluna foi colocada no interior de uma proveta de 2 L e saturada em fluxo ascendente com uma solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ por aproximadamente 1 hora de maneira que o nível da solução não ultrapasse 0,10 m maior que a frente de molhamento do solo. Posteriormente, ao processo de inundação as colunas foram retiradas das provetas e dispostas no suporte para a drenagem da solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Nas colunas sem a presença de MPs foram aplicadas 200 µL de uma solução contendo o pesticida radiomarcado mais o produto analítico diretamente sobre o solo úmido no topo de cada coluna.

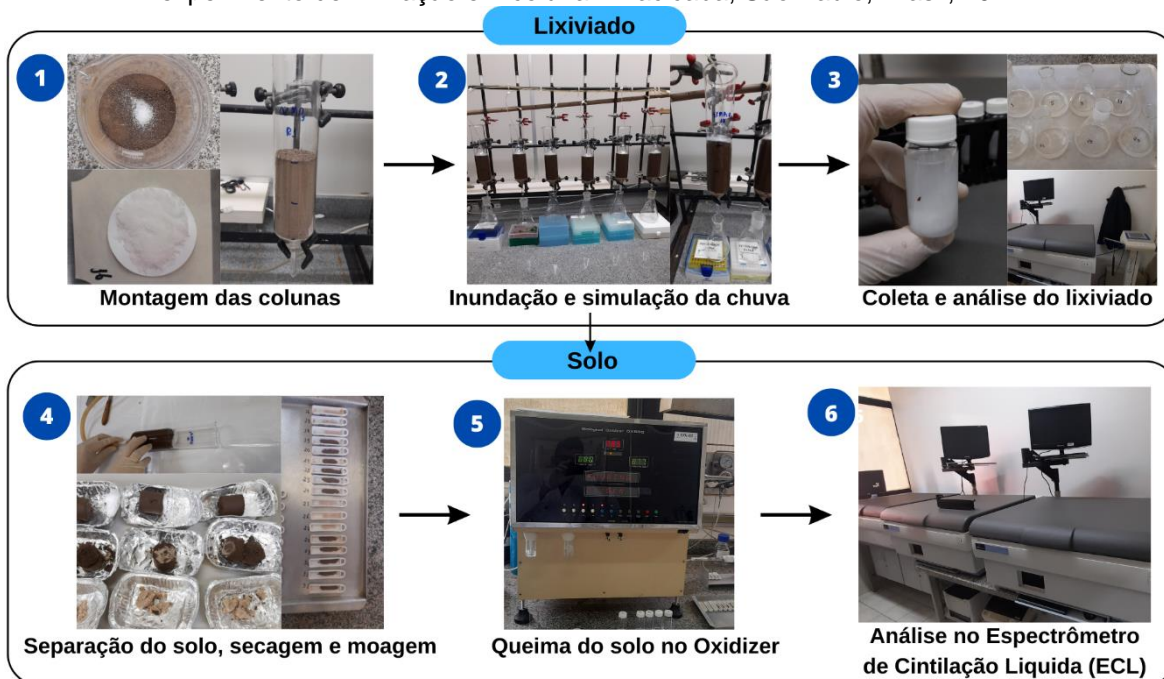
Em seguida, o solo foi coberto com um disco de lã de vidro, e sobre o mesmo foi acoplado um funil invertido para permitir a conexão com as mangueiras da bomba peristáltica com um fluxo de 64 mL h⁻¹, por um período de 6 horas, utilizando-se a solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, resultando em uma precipitação de 200 mm. O experimento foi conduzido em sala climatizada (20 ± 2 °C).

A cada 1h:30 min de chuva simulada (50, 100, 150 e 200 mm) foi realizada a coleta do lixiviado, com mensuração do volume e retirada de duas alíquotas de 10 mL, adicionadas em coquetel de cintilação (Insta-gel Plus, PerkinElmer, Waltham, MA, EUA) e realização as leituras da radioatividade presente na amostra em ECL.

Decorridas às 6 h da chuva simulada os solos foram removidos da coluna de vidro. Para a remoção do solo, injetou-se ar na ponta da coluna de vidro para forçar a saída do mesmo, que foi sendo cortado, em duas seções com tamanhos iguais (camadas de 0 – 5 cm e 5 – 10 cm). As amostras foram secas à temperatura ambiente, pesadas e homogeneizadas em moinho mecânico (Marconi MA330, Piracicaba, São Paulo, Brasil).

Por fim, foi determinada a radioatividade total presente em cada profundidade por meio da queima em oxidador biológico (OX500, R.J. Harvey Instrument Corporation, Tappan, NY, EUA) de 0,2 g das subamostras de cada profundidade, realizadas em triplicata. Todo o carbono orgânico da amostra, na forma de ¹⁴CO₂ desprendido com a queima no oxidizer, proveniente dos pesticidas ¹⁴C-diflubenzuron, ¹⁴C-fluazinam e ¹⁴C-metribuzin, foi fixado em solução cintiladora e, em seguida, a radioatividade foi quantificada em ECL, conforme a Figura 12.

Figura 12 – Representação esquemática dividida em seis etapas da realização do experimento de lixiviação em coluna. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.



Fonte: Autoria própria (2022)

Os resultados foram apresentados em % da radioatividade encontrada no lixiviado e em cada segmento da coluna, em relação a radioatividade inicialmente aplicada. A recuperação dos estudos, ou seja, a soma das porcentagens da substância teste encontrada nos segmentos do solo e no lixiviado devem estar na faixa de 90 – 110 %, para substâncias radiomarcadas para a validação (OECD, 2004). E para a checagem da repetibilidade e sensibilidade analítica do método, as amostras do lixiviado e do solo foram analisadas em triplicatas técnicas.

3.1.7. Condução dos experimentos de mobilidade

O estudo foi realizado em conformidade com o método descrito na norma OPPTS 835.1210 da *Environmental Protection Agency (EPA)*: “*Soil Thin Layer Chromatography*” (USEPA, 1998). O estudo teve por objetivo determinar, através de técnicas radiométricas, a mobilidade dos pesticidas ^{14}C -diflubenzuron, ^{14}C -fluazinam e ^{14}C -metribuzin, na presença e ausência de MPs em placas de solo. O método baseia-se na capacidade de arraste de uma substância radiomarcada com ^{14}C em camada delgada de solo, eluído em água, seguindo os princípios da técnica de cromatografia em camada delgada, sendo o solo a fase estacionária do sistema.

Um esquema representativo de todas as etapas do estudo está apresentado na Figura 13. Para o preparo das placas de solo misturou-se água deionizada a 100 g de solo previamente peneirados em malha de 1 mm em um becker de 0,5 L até a obtenção de uma pasta semifluida. Posteriormente, a pasta de solo semifluida foi espalhada de forma homogênea de 0,5 a 0,75 mm em placas de vidro (0,15 x 0,9 x $1,5 \cdot 10^{-3}$ m) sob um suporte de acrílico (0,3 x 0,12 x 0,28 m) específico para o preparo de placas. Seguidamente, as placas foram secas em temperatura ambiente por 24 horas, traçou-se uma linha reta a 0,12 m da base, de forma a separar a camada superior de solo, impossibilitando assim a continuação da eluição por capilaridade após a água atingir a altura de 0,12 m.

Em cada cromatoplaça a uma distância de 0,02 m da base, em três pontos, foram adicionados os MPs com os pesticidas sorvidos resultantes do ensaio de lixiviação (Tópico 3.1.6). Esse processo foi realizado para as três concentrações de MPs, os três pesticidas e para o controle. Na placa sem a presença de MPs foram aplicados 10 μ L de solução de trabalho contendo os pesticidas separadamente, com auxílio de uma microseringa. Para isto, foi posicionada uma lâmina de filme devidamente cortada na posição de aplicação (0,2 m da base) acima do suporte, com a finalidade de se aplicar a solução na posição correta. Em seguida, em um tanque cromatográfico (cuba) contendo 0,1 L de água deionizada, as cromatoplaças foram colocadas na posição vertical e retiradas no momento em que a água atingiu a linha limite de eluição (0,1 m acima do ponto de aplicação).

As cromatoplaças foram secas ao ar em temperatura ambiente ($23 \pm 5^\circ$ C) e posteriormente placas fosforescentes foram sensibilizadas sob as cromatoplaças, por 24 h, para a obtenção das imagens de autorradiografia. As leituras das imagens foram realizadas em rádio scanner (Packard Cyclone – Perkin-Elmer, Shelton, CT, EUA), que gera o coeficiente de mobilidade (R_f), ou seja, expressa a relação entre a distância percorrida pelo produto na cromatoplaça de solo e a frente de deslocamento do solvente (H_2O), conforme a Figura 13. No equipamento, o R_f é determinado por meio dos radiogramas apresentados pelas placas empregando-se a seguinte equação: $R_f = D_p/D_a$, em que: R_f = coeficiente de mobilidade, D_p = distância percorrida pelo pesticida e D_a = distância percorrida pela água.

Figura 13 – Representação esquemática dividida em sete etapas da realização do experimento de mobilidade. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.



Fonte: Autoria própria (2022)

3.1.8. Análise dos resultados

Os resultados obtidos dos ensaios de sorção-dessorção, lixiviação e mobilidade foram indicados pela média \pm erro padrão e intervalos de confiança da média. Para a comparação entre os entre os tratamentos e tipos de pesticida, os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) de duas vias, seguido de teste Bonferroni para comparação de grupos par a par ($p < 0,05$). Os softwares Jamovi v2.2.5 e GraphPad Prism v8.0 foram adotados para realização das análises e elaboração dos gráficos respectivamente.

3.2. Etapa II - Efeito de microplásticos em um organismo não-alvo do solo

3.2.1. Cultivo e manutenção dos organismos

Minhocas adultas da espécie *Eisenia andrei* foram adquiridas da empresa Minhobox® e cultivadas no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear da Agricultura da Universidade de São Paulo – CENA/USP, em câmara de incubação (BOD), com fotoperíodo de 12h:12h (claro:escuro), temperatura de 22 ± 2 °C e pH entre 6,0 - 7,0. Os organismos foram mantidos em caixa tipo

“organizador” transparente com a finalidade de evitar a fuga e forçar a permanência dos organismos no substrato (NIVA; BROWN, 2019).

O substrato de cultivo foi adicionado semanalmente, o qual era constituído de esterco bovino e fibra de coco, na proporção 1:1 (v/v). O esterco foi coletado em uma fazenda no município de Piracicaba, São Paulo, Brasil (22° 42' 52' S, 47° 37' 10' W) onde o sistema de cultivo dos bovinos era orgânico. A fibra de coco foi adquirida em uma loja comercial de Piracicaba - SP. O esterco bovino passou por secagem em estufa, por 48 h, em temperatura de 65 °C e posteriormente, fragmentado, peneirado em malha de 5 mm e submetido a defaunação por dois ciclos de congelamento, também de 48 h, seguidos de descongelamento por igual período. Ademais, a umidade do substrato de cultivo foi verificada semanalmente por método empírico de observação e quando necessário foi corrigido adicionando água ultrapura. Por fim, semanalmente foi realizada a alimentação suplementar das minhocas com mingau de aveia em flocos cozido com água ultrapura (NIVA; BROWN, 2019).

3.2.2. Preparo do solo

Nos ensaios ecotoxicológicos foram utilizados solo natural, o qual foi coletado em uma área sem histórico de contaminação de pesticidas e microplásticos na cidade de Piracicaba – SP (Tópico 3.1.1.). O material foi peneirado em malha de 2 mm, desfaunado por dois ciclos de congelamento, de 48 h, seguidos de descongelamento por igual período e determinado a sua Capacidade de Retenção de Água – CRA, umidade e o pH previamente ao início dos ensaios (NIVA; BROWN, 2019).

A CRA foi determinada por meio do preenchimento de uma camada de 5 cm de solo em um tubo com fundo filtrante. Posteriormente, o tubo contendo o solo, foi submerso até o nível de água estar acima da camada de solo, onde a saturação do solo ocorreu por capilaridade, por um período de 3 h. Após esse período, o aparato foi colocado durante 2 h sobre areia úmida para drenagem, pois nem toda água absorvida no solo-teste por capilaridade pode ser retida pelo solo. Por fim, pesou-se a amostra, secou-se em estufa a 105 °C, durante 24h, até atingir a massa constante e pesou-se novamente. A CRA foi calculada pela seguinte equação, expressa em porcentagem de massa seca: $CRA = (ms - mt - md/md) \times 100$, onde: ms é a massa de solo-teste saturada de água, a massa do tubo e a massa do filtro; mt é a massa da tara do tubo e do filtro e md é a massa do solo teste-seco (NIVA; BROWN, 2019).

A umidade inicial do solo foi determinada pesando 10 g do solo natural. Posteriormente, o material foi seco em estufa, a 105 °C durante 24h, até atingir a massa constante e pesou-se novamente. A umidade inicial foi calculada pela seguinte equação, expressa em porcentagem: Umidade inicial (%) = $(P_u - P_s / P_s) \times 100$, onde: P_u é a massa da amostra do solo natural e P_s é a massa seca resultante da secagem de P_u em estufa a 105 °C durante 24h.

Por fim, o pH do solo foi determinado em uma suspensão de cloreto de cálcio (CaCl_2) 0,01 mol L^{-1} na proporção de 1:5 m v^{-1} (solo:solvente). A suspensão foi homogeneizada por 5 min em mesa agitadora e deixada em repouso por 2h. Após esse período o pH do sobrenadante foi medido com o auxílio de um pHmetro.

3.2.3. Condução do teste de toxicidade aguda

O teste de toxicidade aguda foi conduzido com a adição de cinco concentrações de MPs no solo: 0,25, 0,5, 1, 2 e 4 % p/p na faixa granulométrica entre 100 - 1000 μm . As características físico-químicas do solo estão descritas na Tabela 6, tópico 3.1.1.

O ensaio de toxicidade aguda foi realizado em conformidade com a norma ABNT NBR 15537 - Ecotoxicologia terrestre - Toxicidade aguda - Método de ensaio com minhocas (Lumbricidae) (ABNT NBR 15537, 2014). Assim, cada unidade experimental constituiu de recipientes contendo 500 g de solo, com tampa perfurada, visando evitar a fuga dos organismos e permitir trocas gasosas. Os MPs foram adicionados sobre o solo, homogeneizados em sequência e a umidade do solo corrigido para 60 % da capacidade de campo. Posteriormente, em cada unidade experimental foram adicionadas 10 minhocas adultas cliteladas, previamente aclimatadas no solo teste, 24 h antes do ensaio, com biomassa entre 300 a 600 mg.

Os testes foram conduzidos em câmara BOD, em temperatura de $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ e fotoperíodo de 12h:12h (claro:escuro). Os experimentos foram realizados por 14 dias, nos dias 7 e 14 foram avaliados a mortalidade dos organismos por meio da aplicação de um estímulo mecânico sobre as espécies-teste. Não havendo respostas a esses estímulos, o organismo foi constatado como morto e removido da unidade. Além disso, foi avaliada a perda de biomassa viva por meio da pesagem dos organismos no início e ao final do ensaio. Ao final do ensaio agudo foi determinado a CL_{50} (Concentração letal dos MPs que causa a mortalidade em 50 % das minhocas

durante o período de ensaio), CENO (Concentração de Efeito Não Observado) e o CEO (Concentração de Efeito Observado).

3.2.4. Análise dos resultados

Os resultados da mortalidade e variação da biomassa dos organismos durante o período de exposição foram indicados pela média \pm erro padrão. Para a comparação entre os tratamentos com as diferentes concentrações de MPs os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) de duas vias, seguido do teste post-hoc de Bonferroni para comparação de grupos par a par ($p < 0,05$). Os *softwares* Jamovi v2.2.5 e GraphPad Prism v8.0 foram adotados para realização das análises e elaboração dos gráficos, respectivamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Sorção-dessorção dos pesticidas diflubenzuron, fluazinam e metribuzin sob influência de microplásticos em solo tropical

As isotermas de adsorção são comumente empregadas para demonstrar a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto nas fases sólida e líquida (ALLEONI; CAMARGO; CASAGRANDE, 1998). O modelo de adsorção não linear de Freundlich foi empregado para ajustar o processo de sorção dos pesticidas na ausência e presença de microplásticos no solo (Figura 1).

Através dos parâmetros das isotermas de adsorção e valores de R^2 ($\geq 0,90$) para os pesticidas diflubenzuron, fluazinam e metribuzin verifica-se que o modelo se ajustou bem aos dados experimentais ambos para sorção e dessorção (Tabela 8). Tais resultados estão em conformidade com os estudos já realizados, que demonstraram que o modelo de Freundlich foi o mais adequado para a sorção de pesticidas em MPs ao comparado com outros modelos (FANG et al., 2019; GONG et al., 2019; LAN et al., 2021; WANG et al., 2020b; WU et al., 2022). Por meio da adequação ao modelo de Freundlich sugere-se que a interação entre os pesticidas, solo e MPs é do tipo adsorção em multicamada em superfícies heterogêneas, influenciadas por processos de adsorção químicos e físicos (WU et al., 2019).

Cada pesticida apresentou um padrão de comportamento distinto para o modelo descrito com base nos valores de $1/n$ (Tabela 8). O metribuzin apresentou comportamento de isoterma do Tipo C (*Constant partition*), isto indica uma relação constante entre o pesticida e o solo, não existindo a predominância de nenhum sítio de sorção, isto é a sorção não foi influenciada pelo aumento da concentração do pesticida. Já o diflubenzuron pode ser classificado como uma isoterma do Tipo L (Langmuir) que são caracterizadas por uma forte interação entre o adsorvente e o adsorvato e a adsorção diminuiu com o aumento da concentração da fase aquosa do pesticida. Isso pode ser atribuído ao aumento da competição por sítios de adsorção que se tornam limitados à medida que a concentração de soluto na solução aumenta gradualmente. Por fim, o fluazinam apresentou comportamento da isoterma do Tipo S (*Spherical*) em que a adsorção inicial foi baixa e aumentou à medida que o número de moléculas adsorvidas se elevou. Isto significa que ocorreu uma associação

entre moléculas adsorptivas denominadas de adsorção cooperativa (GUO et al., 2018; MANDAL; SINGH; NAIN, 2017; VALENTIN ZUQUETTE; SILVA JUNIOR; GARCIA, 2008; FALONE; VIEIRA, 2004).

Estudos relatam que ocorrem processos de sorção linear de compostos orgânicos em MPs (GUO; LIU; WANG, 2019; LIU et al., 2019), conforme constatado para o metribuzin. Como o polietileno é um polímero com baixa cristalinidade, essas partículas possuem uma grande zona amorfa interna, que fornece mais áreas de sorção para o metribuzin. Por sua vez, os resultados de outras pesquisas indicaram que a sorção de compostos orgânicos em MPs é não linear (QIU et al., 2019; WANG; WANG, 2018), conforme observado para o diflubenzuron e o fluazinam. Isso pode ocorrer porque a capacidade de sorção desses pesticidas no solo com a presença de MPs ainda não atingiu a sorção máxima sob o gradiente de concentração projetado no experimento, ou seja, seria necessárias maiores concentrações de MPs (ZHANG et al., 2021).

Os valores do coeficiente K_f variaram entre $0,22 - 0,50 \mu\text{g}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$, $0,14 - 0,18 \mu\text{g}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$ e $39,03 - 72,59 \mu\text{g}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$ para o metribuzin, diflubenzuron e fluazinam, respectivamente. Os valores de K_f dizem respeito à capacidade de sorção dos pesticidas ao solo. Assim, nota-se que a ordem crescente da capacidade de sorção dos pesticidas no solo na ausência de MPs (T_0) foi metribuzin < diflubenzuron < fluazinam. Verificou-se que independente da concentração de MPs a capacidade de sorção seguiu a mesma ordem do tratamento ausente de MPs.

A diferença na capacidade de sorção entre os três pesticidas está relacionada aos seus coeficientes de partição octanol-água ($\text{Log } K_{ow}$), os quais correspondem 1,75, 3,89 e 4,87 para o metribuzin, diflubenzuron e fluazinam e negativamente correlacionada relacionada a solubilidade aquosa do pesticida. Pesquisas similares mostraram que o $\text{Log } K_{ow}$ de pesticidas tem correlação positiva significativa com seu K_f , o que pode levar às diferenças na capacidade de adsorção de pesticidas na matriz solo neste estudo (HU et al., 2021; ŠUNTA et al., 2020; WANG et al., 2020b; WU et al., 2022).

De forma geral os valores do parâmetro K_f da dessorção para todos os pesticidas independente do tratamento foram maiores do que os valores correspondentes da sorção ($K_{f(\text{sorção})}$). Isso ocorre devido ao fato que a quantidade de pesticida que consegue ser dessorvida pelo solo é maior do que a quantidade que consegue ser sorvida, processo esse denominado como histerese (CARVALHO et al., 2013; SCORZA JÚNIOR; RIGITANO, 2012). A histerese (H) para dessorção do metribuzin, diflubenzuron e fluazinam foi determinada pela relação $(1/n_{\text{dessorção}}/1/n_{\text{sorção}})$. A dessorção para o metribuzin, independente do tratamento, foi histerética ($H \sim 1$), demonstrando a reversibilidade desse processo de retenção ao comparado com o diflubenzuron e o fluazinam o processo onde o processo de reversibilidade foi menor, evidenciando que esses pesticidas estavam mais fortemente ligados ao solo do que o metribuzin.

Figura 14 – Isotermas de sorção de Freundlich para o ^{14}C -metribuzin (A), ^{14}C -diflubenzuron (C) e ^{14}C -fluazinam (E) e isotermas de dessorção para o ^{14}C -metribuzin (B), ^{14}C -diflubenzuron (D) e ^{14}C -fluazinam (F) em cinco concentrações (1/4, 1/2, 1, 2 e 4). Símbolos representam a média \pm o erro correspondente ao intervalo de confiança de 95 % ($\text{IC}_{95\%}$). Símbolos podem encobrir as barras de erros. T0 = solo sem adição de microplásticos; T1 = solo + 0,25 % (p/p) de microplásticos; T2 = solo + 1 % (p/p) de microplásticos; T3 = solo + 4 % (p/p) de microplásticos. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.

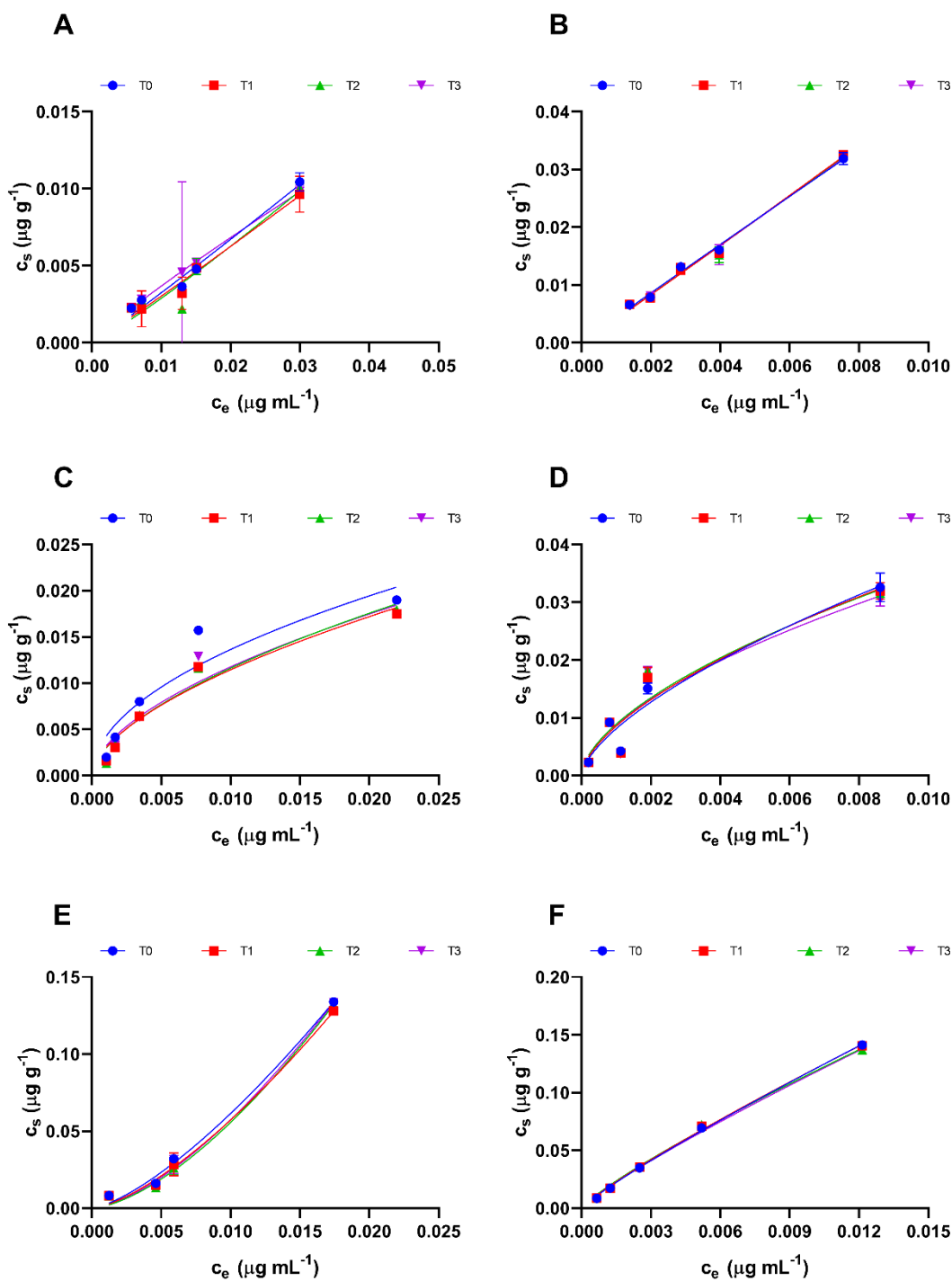


Tabela 8 – Parâmetros de ajuste do modelo de Freundlich usando dados de sorção-dessorção dos pesticidas metribuzin, diflubenzuron e fluazinam em diferentes tratamentos com microplásticos em função das concentrações de equilíbrio na solução, na dose comercial. T0 = solo sem adição de microplásticos; T1 = solo + 0,25 % (p/p) de microplásticos; T2 = solo + 1 % (p/p) de microplásticos; T3 = solo + 4 % (p/p) de microplásticos. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.

Pesticida	Tratamento	K_f (sorção) ^b	1/n (sorção) ^c	R ² (sorção)	K_f (dessorção)	1/n (dessorção)	H	R ²
		$\mu\text{g}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$			$\mu\text{g}^{(1-1/n)} \text{L}^{1/n} \text{kg}^{-1}$			
metribuzin	T0	0,41 (0,28 - 0,61) ^a	1,05 (0,95 - 1,16)	0,97	3,82 (2,97 - 4,93)	0,98 (0,93 - 1,03)	0,93	0,99
	T1	0,38 (0,18 - 0,82)	1,05 (0,86 - 1,26)	0,90	4,74 (3,51 - 6,44)	1,02 (0,96- 1,08)	0,97	0,99
	T2	0,50 (0,22 - 1,2)	1,12 (0,91 - 1,36)	0,90	4,61 (3,29 - 6,52)	1,02 (0,95 - 1,08)	0,91	0,99
	T3	0,22 (0,05 - 1,36)	0,89 (0,51 - 1,36)	0,90	4,50 (3,16 - 6,48)	1,01 (0,94- 1,08)	1,13	0,99
diflubenzuron	T0	0,14 (0,09 - 0,23)	0,51 (0,42 - 0,62)	0,89	0,72 (0,43 - 1,28)	0,65 (0,55 - 0,76)	1,27	0,94
	T1	0,17 (0,12 - 0,24)	0,59 (0,52 - 0,66)	0,96	0,61 (0,34 - 1,17)	0,62 (0,51 - 0,74)	1,05	0,91
	T2	0,18 (0,13 - 0,26)	0,60 (0,52 - 0,68)	0,95	0,55 (0,30 - 1,08)	0,60 (0,48 - 0,73)	1,00	0,89
	T3	0,16 (0,11 - 0,26)	0,57 (0,48 - 0,68)	0,92	0,50 (0,26 - 1,01)	0,58 (0,47 - 0,72)	1,02	0,88
fluazinam	T0	39,03 (26,12 - 60,93)	1,40 (1,31 - 1,51)	0,99	7,04 (6,31 - 7,87)	0,89 (0,86 - 0,91)	0,63	1,00
	T1	44,71 (25,39 - 86,38)	1,45 (1,31 - 1,61)	0,99	6,58 (5,70 - 7,63)	0,87 (0,84 - 0,90)	0,60	1,00
	T2	72,59 (42,77 - 133,8)	1,56 (1,43 - 1,71)	0,99	5,79 (4,90 - 6,87)	0,85 (0,81 - 0,88)	0,54	1,00
	T3	62,46 (35,35 - 121,5)	1,52 (1,38 - 1,68)	0,99	6,33 (5,59 - 7,18)	0,87 (0,84 - 0,89)	0,57	1,00

^aNúmeros entre parênteses são intervalos de confiança da média, n=4.

^cConstante de Freundlich indicando a força de adsorção do pesticida pelo solo.

^eFator de linearidade da isoterma.

As diferentes concentrações de MPs e dos pesticidas não apresentaram diferenças significativas nos processos de sorção para as condições de solo sem adição e na menor dose de MPs (0,25% p/p) ($p < 0,05$) (Tabela 9). Verificou-se que apenas para a maior dose do metribuzin (1920 g i.a. ha⁻¹) e para os solos com a adição de 1 e 4 % (p/p) de MPs houve diferença na sorção, com redução de 40,79 e 51,12 %, respectivamente, ao serem comparados com o solo controle nas mesmas condições. Para as demais doses, nesses tratamentos não houveram diferenças significativas para o processo de sorção. Assim, verifica-se que os MPs interferem no processo de sorção do metribuzin apenas nas maiores doses do herbicida e com o aumento da concentração de MPs no solo.

Para a matriz solo o K_d variou entre 0,29 - 0,39 L kg⁻¹, valores para os quais não se observou diferenças significativas nas cinco doses testadas. Os valores encontrados corroboram com Singh (2008) onde o pesticida metribuzin apresentou baixos valores de K_d (0,38) em um solo franco-arenoso, demonstrando que esse herbicida é fracamente sorvido ao solo. Majumdar e Singh (2007) encontraram valores de K_d para o metribuzin entre 0,28 - 4,19 L kg⁻¹ em solo franco-arenoso com adição de diferentes concentrações de material orgânico. Nos solos com a adição de MPs (0,5, 1 e 4 % p/p) o K_d variou entre 0,12 - 0,40 L kg⁻¹, havendo diferenças significativas apenas nos tratamentos com 1 e 4 % de adição de MPs no solo, ambos com a maior dose aplicada do metribuzin (1920 g i.a. ha⁻¹). Para os valores do coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico (K_{oc}), para os solos na ausência e presença de MPs observa-se similar comportamento do K_d .

Na dessorção, independente das condições do solo e das doses aplicadas do metribuzin, não houve diferença significativa nesse processo, com valores variando entre 14,79 - 20,35 L kg⁻¹, assim houve retorno (≥ 52 %) do pesticida sorvido para a solução do solo. Tanto para os valores de K_d e K_{oc} para a dessorção também não foi observada diferença significativa entre as condições do solo e as doses aplicadas. Assim, a presença do herbicida na solução do solo pode haver a lixiviação do produto com potencial de atingir as águas subterrâneas.

Tabela 9 – Parâmetros de sorção e dessorção do metribuzin em solos sem adição (controle) e com adição de microplásticos (0,25, 1 e 4 % p/p). Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.

condição do solo	Dose ^a	K _d (sorção)	K _{oc} (sorção)	K _d (dessorção) L Kg ⁻¹	K _{oc} (dessorção)	Sorção	Dessorção ^b %
Solo sem adição de microplásticos	120	0,38 ± 0,01 a	25,48 ± 0,95 a	3,86 ± 0,39 a	255,9 ± 25,52 a	27,76 ± 0,76 a	18,12 ± 1,89 a
	240	0,31 ± 0,01 a	20,83 ± 0,35 a	4,13 ± 0,12 a	273,31 ± 8,16 a	23,92 ± 0,3 a	16,9 ± 0,41 a
	480	0,35 ± 0,01 a	23,41 ± 0,89 a	3,99 ± 0,31 a	264,14 ± 20,73 a	26,09 ± 0,74 a	16,04 ± 1,31 a
	960	0,39 ± 0,01 a	25,94 ± 0,76 a	4,68 ± 0,29 a	309,92 ± 19,51 a	28,13 ± 0,59 a	15,35 ± 0,99 a
	1920	0,29 ± 0,01 a	19,07 ± 0,06 a	4,65 ± 0,12 a	308,25 ± 8,25 a	22,36 ± 0,05 a	15,27 ± 0,37 a
Solo + 0,25 % MPs (p/p)	120	0,30 ± 0,08 a	20,04 ± 5,62 a	3,55 ± 0,32 a	235,08 ± 20,92 a	22,09 ± 5,82 a	19,03 ± 1,55 a
	240	0,32 ± 0,01 a	21,32 ± 0,81 a	3,59 ± 0,37 a	237,97 ± 24,78 a	24,34 ± 0,69 a	19,14 ± 1,68 a
	480	0,32 ± 0,03 a	21,15 ± 1,66 a	4,38 ± 0,17 a	289,99 ± 11,26 a	24,12 ± 1,46 a	15,96 ± 0,43 a
	960	0,40 ± 0,02 a	26,23 ± 1,12 a	4,8 ± 0,07 a	317,61 ± 4,34 a	28,34 ± 0,87 a	14,79 ± 0,16 a
	1920	0,31 ± 0,01 a	20,32 ± 0,79 a	4,22 ± 0,6 a	279,26 ± 39,65 a	23,46 ± 0,7 a	17,55 ± 2,87 a
Solo + 1 % MPs (p/p)	120	0,39 ± 0,01 a	25,59 ± 0,57 a	4,08 ± 0,08 a	270,44 ± 5,38 a	27,86 ± 0,45 a	16,74 ± 0,34 a
	240	0,33 ± 0,02 a	21,89 ± 1,52 a	3,47 ± 0,59 a	229,58 ± 38,94 a	24,77 ± 1,32 a	20,35 ± 3,04 a
	480	0,34 ± 0,01 a	22,22 ± 0,48 a	4,35 ± 0,07 a	288,34 ± 4,37 a	25,12 ± 0,41 a	15,93 ± 0,16 a
	960	0,40 ± 0,01 a	26,24 ± 0,50 a	4,79 ± 0,1 a	317,37 ± 6,42 a	28,37 ± 0,39 a	14,82 ± 0,28 a
	1920	0,15 ± 0,02 b	10,15 ± 1,06 b	4,24 ± 0,37 a	280,78 ± 24,82 a	13,24 ± 1,21 b	16,75 ± 1,47 a
Solo + 4 % MPs (p/p)	120	0,40 ± 0,01 a	26,16 ± 0,43 a	4,21 ± 0,09 a	278,82 ± 5,64 a	28,31 ± 0,33 a	16,11 ± 0,16 a
	240	0,35 ± 0,01 a	23,29 ± 0,94 a	3,56 ± 0,62 a	235,63 ± 40,9 a	26 ± 0,78 a	19,91 ± 4,13 a
	480	0,33 ± 0,01 a	21,61 ± 0,60 a	4,21 ± 0,12 a	279,02 ± 8,07 a	24,59 ± 0,51 a	16,06 ± 0,45 a
	960	0,40 ± 0,01 a	26,56 ± 0,43 a	4,35 ± 0,36 a	288,05 ± 23,75 a	28,62 ± 0,33 a	15,9 ± 1,16 a
	1920	0,12 ± 0,02 b	8,18 ± 1,17 b	4,24 ± 0,46 a	281,04 ± 30,35 a	10,93 ± 1,44 b	16,41 ± 1,71 a

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Bonferroni a 5 % para os valores da média ± erro padrão da média, $n = 4$.

^a Dose aplicada do metribuzin no solo. A dose de 480 (g i.a. ha⁻¹) corresponde à dose de campo recomendada para a cultura do tomate.

^b Dessorção do total aplicado.

Para o pesticida diflubenzuron, a adição de diferentes concentrações de MPs (0,25, 1 e 4 % p/p) no solo apresentou diferença significativa para o processo de sorção em comparação com o solo sem adição (controle). De forma geral, houve redução da sorção do pesticida no solo na presença de MPs ao comparado com o controle. Observa-se que para a maior dose do diflubenzuron (480 g i.a. ha⁻¹), independente do tratamento, houve redução na sorção. No tratamento controle, a sorção variou entre 47,47 - 79,97 %. Por sua vez, no solo com a maior concentração de MPs (4 % p/p) a sorção variou entre 43,73 – 65,46 %. Para a dose de campo recomendada do diflubenzuron para a cultura do tomate (120 g i.a. ha⁻¹) houve redução na sorção de 20,65 % na adição de 4 % de MPs no solo, comparado com o solo sem adição (controle). Por sua vez, a dessorção do diflubenzuron variou entre 6,84 - 21,02 % para todas as condições do solo e doses aplicadas.

Para a matriz solo, o K_d variou entre 0,9 - 4,01 L kg⁻¹, valores para os quais observou diferença significativa apenas na maior dose do diflubenzuron (480 g i.a. ha⁻¹). Os solos com adição de MPs (0,25, 1 e 4 % p/p) o K_d variou entre 0,78 - 2,14 L kg⁻¹, apresentando diferença estatística para a maior dose aplicada (480 g i.a. ha⁻¹), para todos os tratamentos. Para os valores do coeficiente normalizado para o teor de carbono orgânico (K_{oc}), nos solos com ausência e presença de MPs observa-se similar comportamento do K_d . Sundaram, Sloane e Nott (1997) encontraram valores de K_d para o diflubenzuron em dois solos com características distintas entre 3,32 – 3,74 L kg⁻¹. A alta variabilidade dos valores de K_d pode ser influenciada por distintas condições de reação, características do polímero e efeitos de não-equilíbrio (ANDRADY, 2011).

Tabela 10 – Parâmetros de sorção e dessorção do diflubenzuron em solos sem adição (controle) e com adição de microplásticos (0,25, 1 e 4 % p/p). Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.

Condição do solo	Dose g i.a. ha ⁻¹	K _d (sorção)	K _{oc} (sorção)	K _d (dessorção) L Kg ⁻¹	K _{oc} (dessorção)	Sorção %	Dessorção
Solo sem adição de microplásticos	30	4,01 ± 0,17 a	265,37 ± 11,06 a	11,59 ± 0,36 a	767,25 ± 24,07 a	79,97 ± 0,63 a	6,87 ± 0,18 d
	60	4,95 ± 0,31 a	327,98 ± 20,46 a	8 ± 2,51 abc	530,01 ± 166,18 abc	83,07 ± 0,81 a	12,88 ± 4,37 abcd
	120	4,38 ± 0,79 a	290,19 ± 52,22 a	11,6 ± 0,24 a	768,43 ± 15,95 a	80,03 ± 3,19 a	6,84 ± 0,15 d
	240	3,67 ± 0,09 a	243,11 ± 6,08 a	3,18 ± 0,36 c	210,88 ± 23,67 c	78,57 ± 0,41 a	20,95 ± 2,35 a
	480	0,9 ± 0,02 bc	59,88 ± 1,31 bc	5,14 ± 1,53 bc	340,67 ± 101,17 bc	47,47 ± 0,56 efg	15,92 ± 2,95 abc
Solo + 0,25 % MPs (p/p)	30	2,14 ± 0,6 b	141,97 ± 39,75 b	11,33 ± 0,18 a	750,54 ± 11,97 a	65 ± 5,68 bc	6,9 ± 0,1 cd
	60	1,53 ± 0,01 bc	101,11 ± 0,86 bc	3,83 ± 0,39 c	253,69 ± 25,54 c	60,42 ± 0,2 bcd	18 ± 1,47 ab
	120	1,79 ± 0,11 bc	118,49 ± 7,23 bc	11,26 ± 0,33 a	745,74 ± 21,88 a	63,98 ± 1,44 bcd	6,98 ± 0,23 cd
	240	1,43 ± 0,02 bc	94,55 ± 1,05 bc	7,78 ± 2,58 abc	515,19 ± 170,96 abc	58,8 ± 0,27 bcd	13,1 ± 3,85 abcd
	480	0,78 ± 0,02 c	51,44 ± 1,38 c	4,12 ± 0,55 c	272,53 ± 36,18 c	43,7 ± 0,66 g	12,91 ± 1,53 abcd
Solo + 1 % MPs (p/p)	30	1,19 ± 0,1 bc	78,85 ± 6,34 bc	11,13 ± 0,17 a	737,17 ± 11,27 a	54,1 ± 1,88 def	7,05 ± 0,12 cd
	60	2,01 ± 0,01 bc	133,2 ± 0,54 bc	3,47 ± 0,1 c	229,84 ± 6,33 c	66,7 ± 0,09 b	19,08 ± 0,47 ab
	120	1,94 ± 0,26 bc	128,44 ± 17,49 bc	11,31 ± 0,36 a	749,13 ± 23,75 a	65,24 ± 2,76 bc	6,94 ± 0,23 cd
	240	1,39 ± 0,02 bc	92,29 ± 1,23 bc	10,3 ± 0,47 a	681,8 ± 31,06 a	58,21 ± 0,32 bcd	7,48 ± 0,38 cd
	480	0,82 ± 0,08 c	54,58 ± 5,24 c	3,77 ± 0,14 c	249,8 ± 8,96 c	44,89 ± 2,26 fg	17,92 ± 0,61 ab
Solo + 4 % MPs (p/p)	30	1,25 ± 0,09 bc	82,92 ± 5,64 bc	7,54 ± 1,33 abc	499,25 ± 88 abc	55,4 ± 1,78 cde	10,47 ± 1,72 bcd
	60	1,9 ± 0,03 bc	125,56 ± 1,7 bc	3,04 ± 0,16 c	201,1 ± 10,53 c	65,46 ± 0,31 b	21,02 ± 1,01 a
	120	1,75 ± 0,11 bc	116,09 ± 7,19 bc	11,07 ± 0,3 a	733,38 ± 19,96 a	63,5 ± 1,48 bcd	6,97 ± 0,18 cd
	240	1,81 ± 0,04 bc	119,93 ± 2,94 bc	9,93 ± 0,36 ab	657,67 ± 23,65 ab	64,4 ± 0,55 bc	7,68 ± 0,23 cd
	480	0,78 ± 0,06 c	51,96 ± 4,28 c	3,24 ± 0,25 c	214,45 ± 16,65 c	43,73 ± 2,18 g	19,88 ± 1,4 a

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Bonferroni a 5 % para os valores da média ± erro padrão da média, $n = 4$.

^a Dose aplicada do diflubenzuron no solo. A dose de 120 (g i.a. ha⁻¹) corresponde à dose de campo recomendada para a cultura do tomate.

^b Dessorção do total aplicado.

As diferentes concentrações de MP e dos pesticidas não apresentaram efeito significativo na sorção do fluazinam nos tratamentos com adição de 0,25 e 4 % de MPs no solo. Houve diferença significativa no solo sem adição de MP para as doses de 900 e 1800 g i. a. ha⁻¹ e na adição de 1 % de MP no solo na dose de campo (450 g i. a. ha⁻¹). Em relação a dessorção, verificou-se que na adição de 1 e 4 % e na maior dose do pesticida (1800 g i. a. ha⁻¹) houve efeito significativo na dessorção variando 7,28 - 7,3 %. O mesmo efeito foi observado para a dose 900 g i. a. ha⁻¹ na adição de 1 % de MPs no solo com dessorção de 3,13 %.

Para todos os tratamentos os valores de $K_{d(\text{sorção})}$ variaram entre 2,41 - 15,31 L kg⁻¹, $K_{oc(\text{sorção})}$ entre 159,69 - 1014,03 L kg⁻¹, $K_{d(\text{dessorção})}$ entre 10,43 - 27,18 L kg⁻¹ e $K_{oc(\text{dessorção})}$ entre 690,65 - 1800,11 L kg⁻¹, não havendo diferença significativa entre os tratamentos. De forma geral, observa-se que para o fluazinam tem-se uma alta retenção da molécula no solo e baixa dessorção. A adição de diferentes concentrações de MPs no solo não influenciou no comportamento da molécula.

Tabela 11 – Parâmetros de sorção e dessorção do fluazinam em solos sem adição (controle) e com adição de microplásticos (0,25, 1 e 4 % p/p). Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.

Condição do solo	Dose g i.a. ha ⁻¹	K _d (sorção)	K _{oc} (sorção)	K _d (dessorção) L Kg ⁻¹	K _{oc} (dessorção)	Sorção %	Dessorção
Solo sem adição de microplásticos	112,5	6,55 ± 0,3 a	434,05 ± 20,11 a	12,2 ± 0,2 a	808,13 ± 12,95 a	86,7 ± 0,54 ab	6,38 ± 0,1 ab
	225	6,27 ± 0,24 a	415,22 ± 15,93 a	13,82 ± 0,42 a	915,14 ± 27,88 a	86,2 ± 0,46 ab	5,67 ± 0,17 abc
	450	6 ± 0,42 a	397,42 ± 27,74 a	13,8 ± 0,61 a	914,21 ± 40,16 a	85,57 ± 0,84 ab	5,71 ± 0,27 abc
	900	8,58 ± 0,22 a	568,34 ± 14,41 a	12,53 ± 0,64 a	829,71 ± 42,49 a	89,55 ± 0,24 a	6,28 ± 0,34 ab
	1800	8,37 ± 0,29 a	554,46 ± 19,09 a	16,63 ± 1,97 a	1101,37 ± 130,76 a	89,3 ± 0,34 a	5,01 ± 0,57 abc
Solo + 0,25 % MPs (p/p)	112,5	6,28 ± 0,22 a	415,78 ± 14,81 a	13,52 ± 0,62 a	895,59 ± 40,76 a	86,22 ± 0,42 ab	5,83 ± 0,27 abc
	225	4,17 ± 0,28 a	276,46 ± 18,49 a	13,74 ± 0,72 a	909,7 ± 47,74 a	80,52 ± 0,95 ab	5,75 ± 0,3 abc
	450	15,31 ± 12,17 a	1014,03 ± 805,71 a	19,65 ± 3,26 a	1301,5 ± 215,7 a	75,88 ± 9,9 ab	4,43 ± 0,92 bc
	900	4,25 ± 1,79 a	281,25 ± 118,8 a	25,22 ± 9,85 a	1670,41 ± 652,52 a	75,9 ± 4,92 ab	4,43 ± 1,35 bc
	1800	5,86 ± 0,4 a	388,03 ± 26,61 a	15,56 ± 1,83 a	1030,69 ± 121,17 a	85,27 ± 0,85 ab	5,26 ± 0,59 abc
Solo + 1 % MPs (p/p)	112,5	6,42 ± 0,26 a	425,21 ± 17,28 a	13,12 ± 0,75 a	868,96 ± 49,84 a	86,47 ± 0,51 ab	6,06 ± 0,41 ab
	225	2,41 ± 0,04 a	159,72 ± 2,58 a	14,71 ± 0,46 a	978,18 ± 30,35 a	70,68 ± 0,33 ab	5,35 ± 0,19 abc
	450	2,95 ± 1,14 a	195,36 ± 75,51 a	26,81 ± 9,29 a	1775,34 ± 615,41 a	69,57 ± 6,04 b	3,9 ± 0,94 bc
	900	3,96 ± 1,77 a	262,33 ± 117,06 a	27,18 ± 3,41 a	1800,11 ± 226,07 a	73,78 ± 5,85 ab	3,13 ± 0,46 c
	1800	7,49 ± 0,08 a	495,78 ± 5,59 a	10,63 ± 0,32 a	703,87 ± 21,13 a	88,21 ± 0,12 ab	7,28 ± 0,24 a
Solo + 4 % MPs (p/p)	112,5	6,48 ± 0,18 a	429,12 ± 11,98 a	12,93 ± 0,86 a	856,12 ± 56,75 a	86,61 ± 0,33 ab	6,06 ± 0,39 ab
	225	2,41 ± 0,03 a	159,69 ± 2,08 a	14,08 ± 0,83 a	932,27 ± 54,95 a	70,68 ± 0,27 ab	5,55 ± 0,39 abc
	450	4,84 ± 1,87 a	320,84 ± 123,84 a	11,13 ± 0,26 a	736,79 ± 17,07 a	75,36 ± 7,86 ab	6,48 ± 0,18 ab
	900	3,43 ± 0,55 a	226,99 ± 36,29 a	12,08 ± 0,18 a	800,31 ± 12,21 a	75,97 ± 3,89 ab	6,51 ± 0,15 ab
	1800	8,07 ± 0,18 a	534,29 ± 11,99 a	10,43 ± 0,38 a	690,65 ± 24,88 a	88,96 ± 0,21 ab	7,3 ± 0,32 a

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Bonferroni a 5 % para os valores da média ± erro padrão da média, $n = 4$.

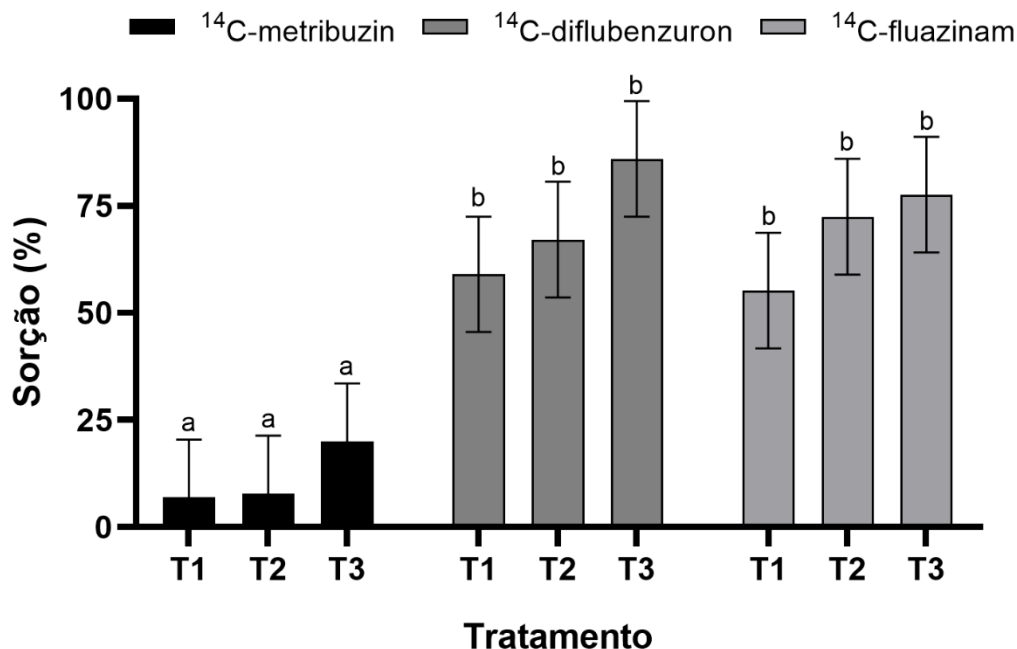
^a Dose aplicada do diflufenzuron no solo. A dose de 120 (g i.a. ha⁻¹) corresponde à dose de campo recomendada para a cultura do tomate.

^b Dessorção do total aplicado.

Devido a heterogeneidade do sistema solo e a influência de diversos fatores como matéria orgânica, atividade microbiana, pH, dentre outros faz-se necessária a realização de estudos de sorção em fase aquosa, visando a compreensão do comportamento de sorção apenas dos MPs e pesticidas onde os dados podem ser extrapolados para a matriz solo (LAN et al., 2021).

Assim, na Figura 14 são apresentados os resultados de sorção dos pesticidas nos MPs em solução aquosa de CaCl_2 , os quais foram adicionados na camada de solo (0 – 5 cm) para os estudos de lixiviação (Tópico 4.1). Ao avaliar o percentual de sorção observaram-se os menores valores para o pesticida metribuzin (média de 11 %) quando comparado com diflubenzuron (71 %) e o fluazinam (68 %). Foi observado o aumento do percentual de sorção em função do aumento da concentração de MPs, no entanto não houve diferenças estatisticamente significantes para este efeito ($p > 0,05$).

Figura 15 – Percentual de sorção em função dos tratamentos com microplásticos para os pesticidas ^{14}C -metribuzin, ^{14}C -diflubenzuron e ^{14}C -fluazinam. Barras de erros com as mesmas letras não diferem a 5 % pelo teste post-hoc de Bonferroni. T1 = 0,25 % (p/p) de microplásticos; T2 = 1 % (p/p) de microplásticos; T3 = 4 % (p/p) de microplásticos. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.



De modo geral, os resultados demonstraram que independente da concentração de MPs (0,25, 1 e 4 % p/p) e do tipo de pesticida (diflubenzuron, fluazinam e metribuzin) o processo de sorção ocorre nas doses de recomendadas para a cultura do tomate. Contudo, as maiores porcentagens de sorção ocorreram

para os pesticidas diflubenzuron e fluazinam ao comparado com o metribuzin. O diflubenzuron apresentou capacidade de sorção 5,45 vezes mais ao comparado com o metribuzin, por sua vez, o fluazinam 5,2 vezes.

Uma possível explicação para a sorção elevada dos diflubenzuron e fluazinam, é a diferença de K_{ow} dos pesticidas. De fato, a medida que os valores de K_{ow} dos pesticidas aumentaram, ocorreu maior sorção destes no MPs (Metribuzin (1,75) < Diflubenzuron (3,89) < Fluazinam (4,75)), não havendo diferenças entre o diflubenzuron e o fluazinam pois, os valores de K_{ow} de ambos estão próximos. Esses resultados estão de acordo com Wang et al., (2020b) onde a capacidade de sorção do diflubenzuron, carbendazim, malation, dipterex e difenoconazol em MPs de filme de polietileno agrícola foi positivamente correlacionada com seus valores de K_{ow} .

Os resultados demonstraram que os MPs de PEAD podem interferir nos processos de retenção dos pesticidas diflubenzuron, fluazinam e metribuzin, nesta ordem, e serem potenciais vetores desses poluentes orgânicos. Como vetores de contaminantes orgânicos, a presença de MPs pode influenciar o transporte de contaminantes orgânicos no solo, alterando assim seu potencial de risco ecológico. Contudo, essa interferência foi influenciada pelas concentrações e especificidade das propriedades físico-químicas de cada molécula de pesticida.

Os MPs presentes no solo sorvem os pesticidas por meio de interações hidrofóbicas, interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, força de Van-Der-Waals, interações π - π ou preenchimento de poros. Essas interações podem ocorrer separadamente ou em conjunto. Os MPs apresentam forte sorção para poluentes orgânicos hidrofóbicos, mas fraca para os hidrofílicos (HE et al., 2022). A sorção de compostos orgânicos em MPs aumenta com o aumento da hidrofobicidade, ou seja, e quanto maior a hidrofobicidade, maior a afinidade de sorção (HAI et al., 2020; KUO; CHEN, 2021; XU et al., 2020). De fato, isso está em conformidade com os dados encontrados nesta pesquisa, uma vez que, o metribuzin é considerado uma molécula hidrofílica ($\text{Log } K_{ow} = 1,75$) e os diflubenzuron ($\text{Log } K_{ow} = 3,89$) e fluazinam ($\text{Log } K_{ow} = 4,87$) hidrofóbica.

Na literatura também foi relatada baixa capacidade de sorção dos MPs em compostos orgânicos hidrofílicos (GUI et al., 2021; MÜLLER et al., 2018; PUCKOWSKI et al., 2021) e quanto maior a quantidade de grupos hidrofílicos dos pesticidas (mais polar), maior sua afinidade pela água, e conseqüentemente,

maior sua solubilidade. Assim, esses pesticidas encontram-se mais disponíveis na solução do solo e possuem menor potencial de sorção.

Os pesticidas diflubenzuron e fluazinam são considerados hidrofóbicos, assim, possuem baixa afinidade pela água (solução do solo) e maior afinidade pelos MPS de PEAD que são também são hidrofóbicos, os quais forneceram sítios de sorção para essas moléculas.

Ademais, houve diminuição da sorção dos pesticidas no solo na presença de MPs. De acordo com tais resultados é possível indicar que os MPS de PEAD competem pelos sítios de adsorção disponíveis na superfície dos solos com os pesticidas, fazendo com que tais moléculas procurem outros locais de adsorção e/ou aderem a essas superfícies em graus variados. Um estudo recente comprovou que os MPs podem ser adsorvidos pelo solo (LUO et al., 2020). De fato, devido à adsorção competitiva entre os MPs e as partículas do solo, os contaminantes orgânicos que chegam ao solo aderem-se à superfície dos MPs e das partículas do solo em graus variados.

Hüffer et al. (2019) verificaram que a presença de MPs no solo de polietileno na concentração de 10 % (p/p) interferem no transporte dos pesticidas atrazina e 2,4-D com menor sorção dos pesticidas no solo na presença das partículas. A sorção foi dependente do pH e da força iônica. Os resultados indicaram que a presença de MPs de polietileno no solo pode, portanto, aumentar a mobilidade de contaminantes orgânicos, reduzindo a capacidade de sorção em solos naturais. Li et al. (2021) também verificaram redução na sorção do antibiótico oxitetraciclina na presença de MPs de poliamida em um solo com textura arenosa e argilosa.

Šunta et al. (2020) constataram que a adição de 5 % ou 10 % (p/p) de MPs de polipropileno (PP) e poliéster (PES) ao solo reduziu a capacidade natural do solo de reter pesticidas entre 4 – 15 %, aumentando a mobilidade das moléculas no solo. Assim, verifica-se que devido às diferenças nas propriedades físico-químicas entre os MPs e as partículas do solo, eles têm diferentes afinidades com os pesticidas em estudo.

Na aplicação da dose de campo os resultados demonstraram que o fluazinam foi o mais sorvido no solo sem adição de MPs, seguido pelo diflubenzuron e o metribuzin. De modo geral os resultados de dessorção evidenciaram maior retorno da molécula de metribuzin para a solução do solo, seguido pelo diflubenzuron e fluazinam

para dose de campo e evidenciaram que quanto maior a capacidade de adsorção, menor a taxa de dessorção (FANG et al., 2019). Em ecossistemas naturais, os MPs podem sorver diferentes poluentes orgânicos, e taxas de dessorção mais baixas podem retardar a degradação destes poluentes sorvidos (BAKIR; ROWLAND; THOMPSON, 2014; ECKERT et al., 2018; PAUL-PONT et al., 2016). Bem como reduzir a mobilidade destas moléculas, alterando a dinâmica ambiental dos pesticidas.

4.2. Lixiviação e mobilidade dos pesticidas diflubenzuron, fluazinam e metribuzin sob influência de microplásticos em um solo tropical

A recuperação (soma dos pesticidas no lixiviado e nas profundidades do solo) foi de 90 – 110 %, 91 – 110 % e 90 – 110 % para o diflubenzuron, fluazinam e metribuzin, respectivamente. Os intervalos encontrados estão dentro da faixa recomendada (90 – 110 %) pela OECD (2004).

A adição de diferentes concentrações de MPs no solo não apresentou interação significativa para a lixiviação dos pesticidas diflubenzuron e do fluazinam (Figura 15). Verificou-se que para ambos, os pesticidas ficaram retidos na camada de 0 – 10 cm independente da concentração de MPs. O diflubenzuron ficou acumulado na camada de solo de 0 – 10 cm com 88 % do pesticida retido no T0 (solo sem adição de MPs), T1 (0,25 % p/p) = 97 %, T2 (1 % p/p) = 107 % e o T3 (4 % p/p) = 87 %. Já o fluazinam apresentou retenção total de T0 (solo sem adição de MPs) = 90 %, T1 = (0,25 % p/p) = 110 %, T2 (1 % p/p) = 102 % e o T3 (4 % p/p) = 107 %. Em um estudo de lixiviação em colunas de solo, do total aplicado, 0,66 % do fluazinam foram lixiviados (USEPA, 2009). Hsiao, Ho e Yen (2013) após a realização do estudo de lixiviação em colunas com solos arenosos e argilosos o diflubenzuron não foi detectado no lixiviado, permanecendo retido na camada de 0 – 5 cm de ambos os solos.

Por sua vez, o metribuzin diferenciou-se dos pesticidas diflubenzuron e fluazinam, apresentando maior lixiviação e menor retenção na camada do solo (0 – 10 cm). Do total aplicado 53 % ficou retido no T0 (controle), T1 = (0,25 % p/p) = 18 %, T2 (1 % p/p) = 41 % e o T3 (4 % p/p) = 29 %. Flores-Céspedes et al., (2018) obtiveram cálculos para o balanço de massa variando entre 90 – 95 % do total aplicado do metribuzin na formulação comercial e grau técnico, que foram recuperados dos lixiviados de dois solos com textura arenosa. Em um solo calcário do total aplicado de metribuzin de grau técnico, 98,13 % foram recuperados no lixiviado e 0,64 %

no solo (FLORES CÉSPEDES et al., 2013). López-Piñeiro et al. (2013) obtiveram recuperações entre 59,3 - 83,7 % nos lixiviados para o metribuzin em solos sem adição de materiais orgânicos. Majumdar e Singh (2007) observaram que na coluna de solo natural cerca de 89 % do metribuzin inicialmente aplicado foi recuperado do lixiviado.

A Figura 17 exibe a quantidade de lixiviado dos pesticidas metribuzin, diflubenzuron e fluazinam, no decorrer de 6 h de precipitação (200 mm). Apenas para o pesticida metribuzin, independente do tratamento, pode-se observar quantidades consideráveis lixiviadas, entre 36 – 93 %, com maior lixiviação após 150 mm de precipitação. Nota-se também que a medida em que a concentração de MPs aumentou no solo, houve redução da lixiviação da molécula. O diflubenzuron apresentou lixiviação total variando entre 2 – 2,8 %, entre os tratamentos e o fluazinam na faixa de 0,51 – 0,57 %, não havendo diferenças na percentagem lixiviada em função da precipitação.

Figura 16 – Porcentagens dos pesticidas ^{14}C -metribuzin (A), ^{14}C -diflubenzuron (B) e ^{14}C -fluazinam (C) distribuídos nas diferentes profundidades de solo e lixiviado total, após 200 mm de precipitação em 6 h. Barras de média \pm erro padrão com as mesmas letras não diferem a 5% pelo teste post-hoc de Bonferroni. T0 = solo sem adição de microplásticos; T1 = solo + 0,25 % (p/p) de microplásticos; T2 = solo + 1 % (p/p) de microplásticos; T3 = solo + 4 % (p/p) de microplásticos. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.

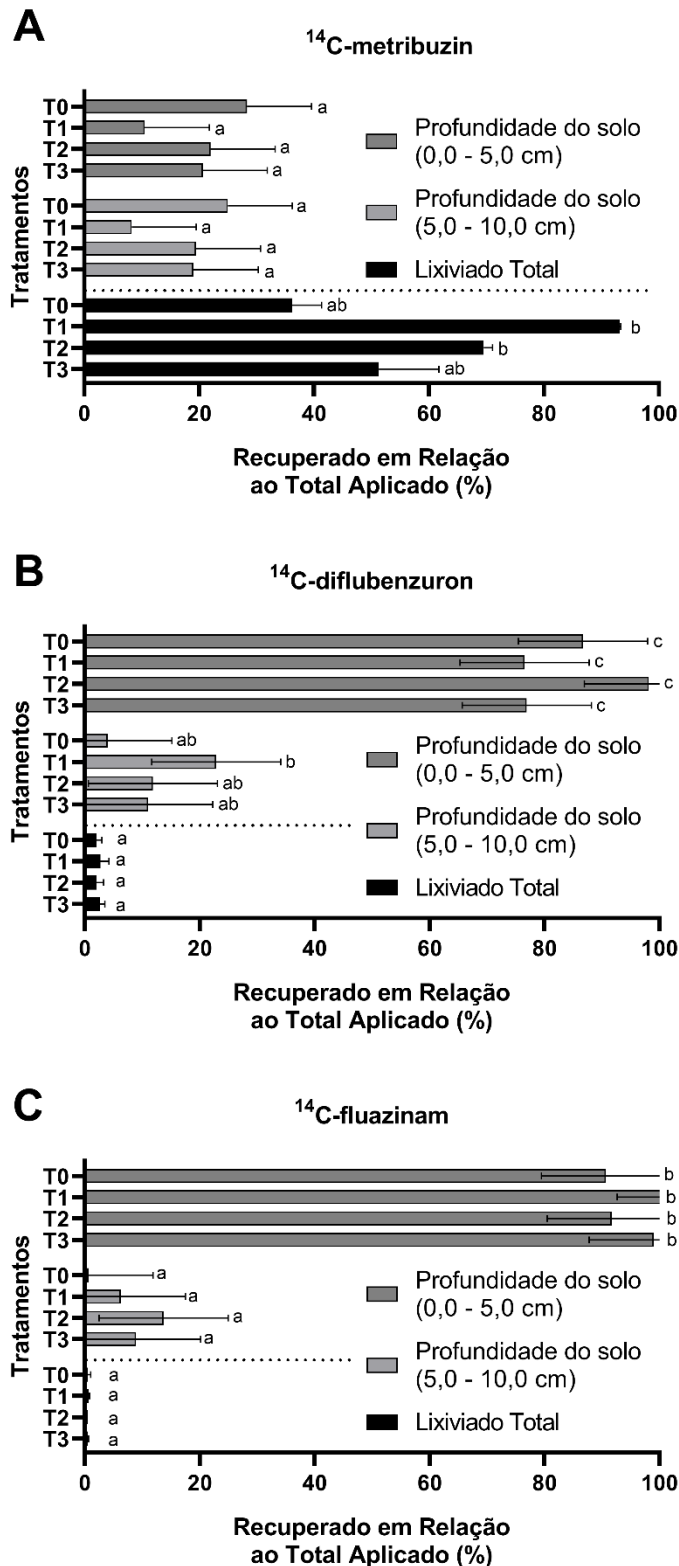
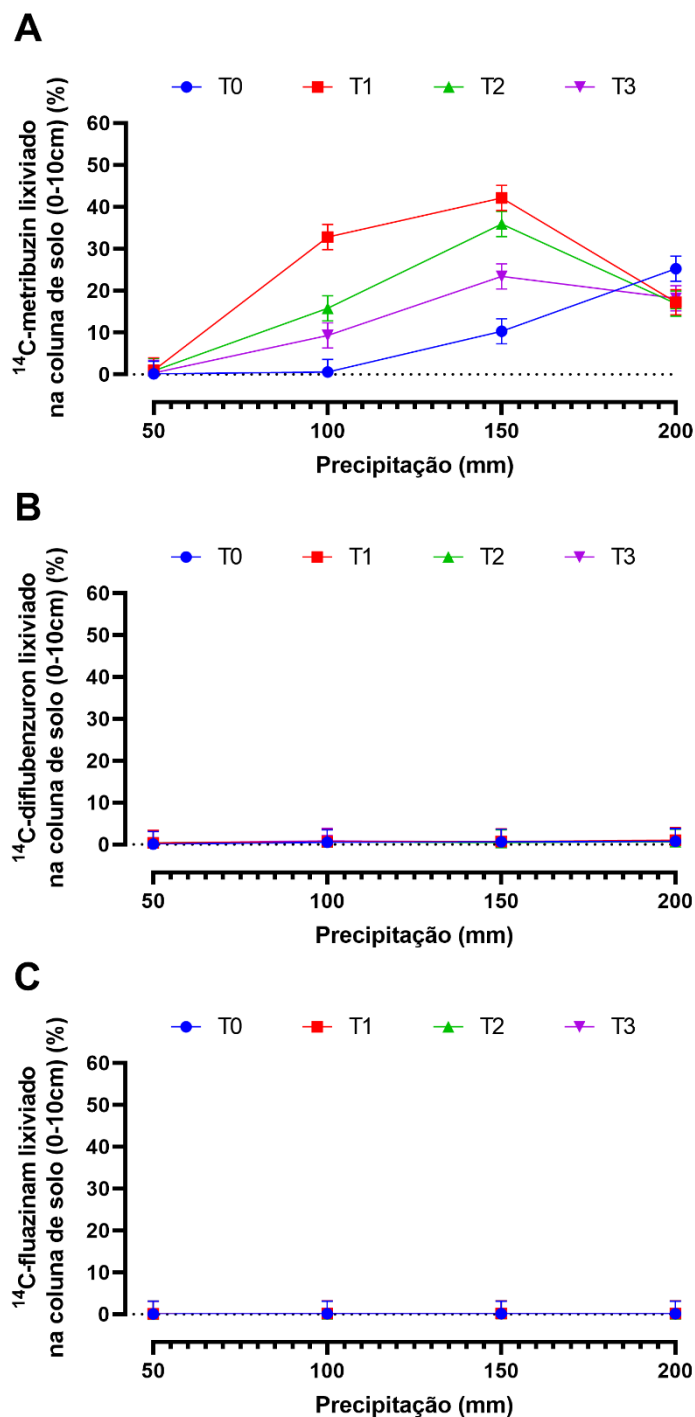


Figura 17 – Porcentagens dos pesticidas ^{14}C -metribuzin (A), ^{14}C -diflubenzuron (B) e ^{14}C -fluazinam (C) lixiviados na coluna de solo (0 – 10 cm), após 200 mm de precipitação em 6 h. Símbolos representam a média \pm erro padrão da média ($n = 4$). Símbolos podem encobrir as barras de erros. T0 = solo sem adição de microplásticos; T1 = solo + 0,25 % (p/p) de microplásticos; T2 = solo + 1 % (p/p) de microplásticos; T3 = solo + 4 % (p/p) de microplásticos. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.



Os resultados demonstraram que a lixiviação dos pesticidas não é influenciada pela adição de diferentes concentrações de MPs, mas sim pela especificidade de cada tipo de molécula, como as suas propriedades físico-químicas. Os valores de K_{ow} e a solubilidade de cada molécula, distinto entre elas, podem explicar as diferenças entre

a lixiviação de pesticidas no solo (FLORES CÉSPEDES et al., 2013), conforme mencionado anteriormente. Nos tratamentos controles (T0) para todos os pesticidas não houve diferença estatística ($p > 0,05$) ao ser comparado aos tratamentos com adição de MPs. Nesses tratamentos os pesticidas podem ter sido retidos nas partículas de solo e/ou a matéria orgânica presente no solo.

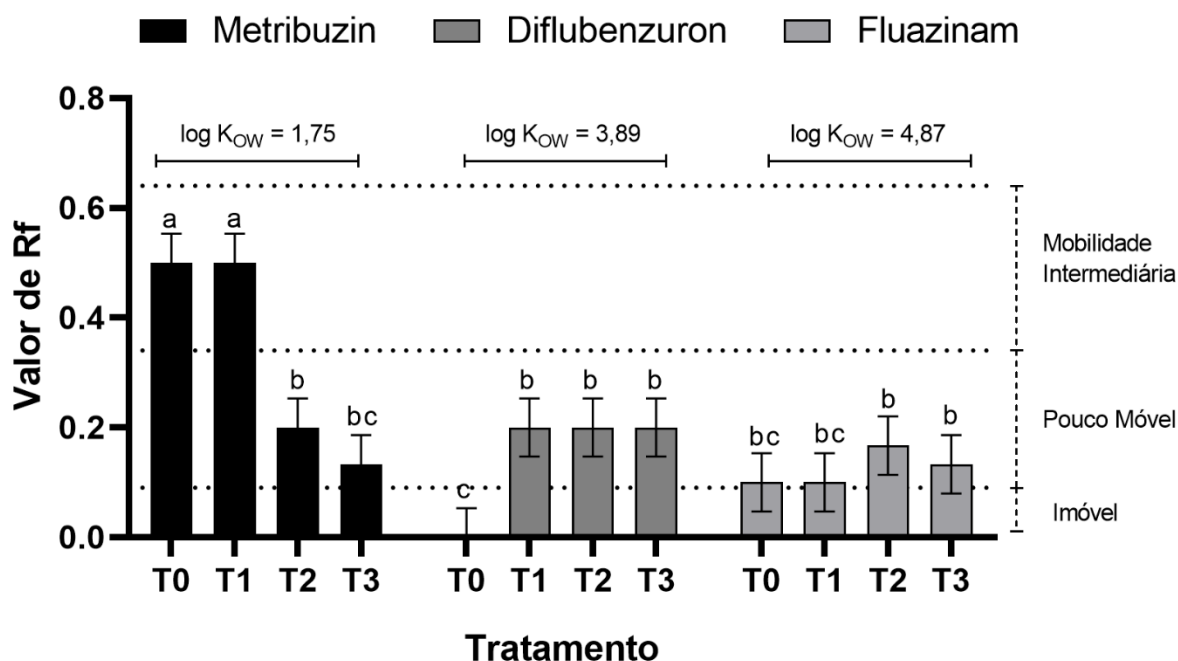
Observou-se que o MPs, independente da concentração, não retém o pesticida com menor K_{ow} (metribuzin) e nas maiores condições de precipitação (200 mm) ocorre a lixiviação do produto. Com os pesticidas de maior K_{ow} (diflubenzuron e fluazinam) ocorre o oposto, ou seja, nas maiores condições de precipitação o pesticida não lixívia e fica retido no MPs. Além disso, para os pesticidas com maior K_{ow} a interação com os MPs é forte o suficiente para reduzir a lixiviação para as camadas inferiores do solo, independente da concentração dos MPs. Desse modo, observa-se que os MPs presentes no solo não interferem na lixiviação do metribuzin, assim, tal herbicida tem alto potencial de atingir as águas subterrâneas.

O aumento da sorção dos pesticidas diflubenzuron e fluazinam, em comparação com o metribuzin, pode explicar a redução desses pesticidas no lixiviado dos solos com a adição dos MPs, tornando estes pesticidas menos móveis no ambiente. Nota-se que quanto maior a retenção do produto pelos colóides do solo e, conseqüentemente, menor sua dessorção, menor a quantidade do produto em solução propensa à lixiviação.

Na literatura ainda dados do comportamento de pesticidas em solos contendo MPs são reduzidos, o que dificulta a comparação com outros estudos. Além disso, para os pesticidas diflubenzuron e fluazinam são escassos os estudos visando compreender sua dinâmica no ambiente.

No que se refere a mobilidade em placas de solo, os valores de R_f para os pesticidas diflubenzuron, fluazinam e metribuzin podem ser observados na Figura 18. Em comparação aos valores de R_f obtidos para o metribuzin (R_f de 0,1 – 0,5), menores valores de retenção foram observados para o diflubenzuron (R_f de 0,0 – 0,2) e fluazinam (R_f de 0,1 – 0,2). Para o metribuzin foi observado uma redução estatisticamente significativa da retenção, em função do aumento da concentração de MPs. Já para os outros pesticidas observa-se um pequeno aumento que estabiliza com o tratamento T1 (0,25 % p/p).

Figura 18 – Fator de retenção (R_f) e potencial de mobilidade^a em função dos tratamentos com microplásticos para os pesticidas ¹⁴C-metribuzin, ¹⁴C-diflubenzuron e ¹⁴C-fluazinam. Barras de média \pm erro padrão com as mesmas letras não diferem 5% pelo teste post-hoc de Bonferroni. T0 = solo sem adição de microplásticos; T1 = solo + 0,25 % (p/p) de microplásticos; T2 = solo + 1 % (p/p) de microplásticos; T3 = solo + 4 % (p/p) de microplásticos. Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2022.



^aDe acordo com Helling e Turner (1968).

Helling e Turner (1968) propuseram um sistema de classificação para agrupar os pesticidas com base em sua mobilidade de acordo com o movimento de 40 pesticidas, empregando a técnica de cromatografia em camada delgada. As classes foram definidas no intervalo de 1 – 5, conforme a Tabela 12.

Tabela 12 – Classificação quanto ao potencial de mobilidade de pesticidas.

Classe	R _f	Mobilidade
1	0,00 - 0,09	Imóvel
2	0,1 - 0,34	Pouco móvel
3	0,35 - 0,64	Intermediária
4	0,65 - 0,89	Móvel
5	0,90 - 1,0	Muito móvel

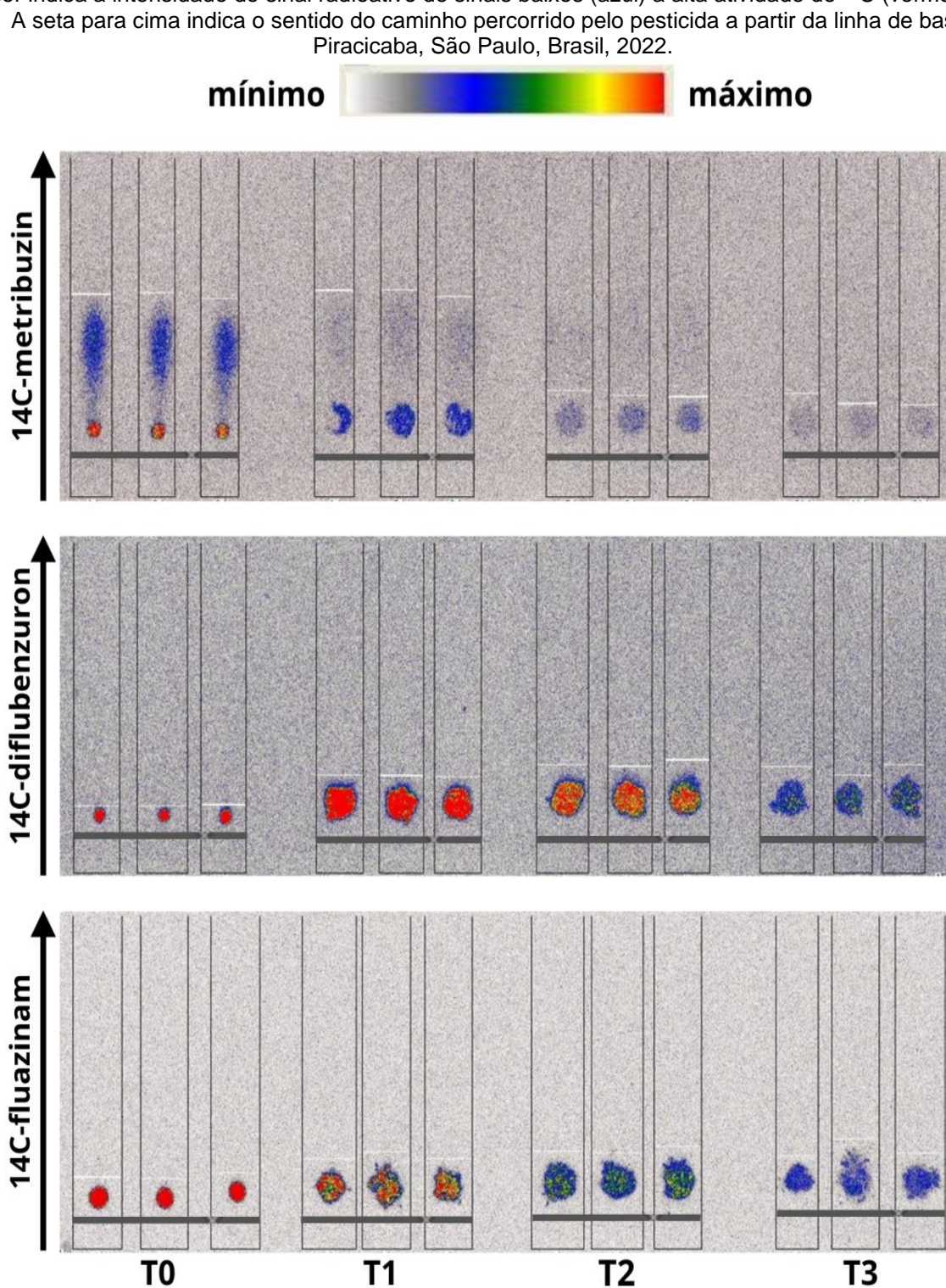
Fonte: Adaptado de Helling e Turner (1968).

Nota-se que para o metribuzin com o aumento da concentração de MPs (T2 e T3) sua mobilidade foi reduzida ao ser comparada com os tratamentos controle e menor concentração de MPs (T0 e T1), passando da mobilidade intermediária (1) para pouco móvel (2). Desse modo, para esta molécula constata-se que maiores concentrações de MPs retém o pesticida e diminui sua mobilidade. Para o pesticida diflubenzuron o aumento da concentração de MPs não interferiu na sua mobilidade (pouco móvel (2)), contudo houve diferença ao ser comparado com o tratamento controle (imóvel (1)). Observa-se que para o fluazinam, independente da concentração de MPs, sua mobilidade não foi alterada significativamente, variando de uma molécula imóvel (1) para pouco móvel (2).

Os resultados de mobilidade estão em conformidade com os da lixiviação em coluna de solo, confirmando o comportamento do transporte das moléculas na presença de MPs em solo. As diferenças nos valores de R_f desses três pesticidas estão de acordo com a capacidade de sorção dessas moléculas, observadas na primeira etapa da pesquisa (Tópico 4.1.).

Na Figura 19 são apresentadas as autorradiografias da movimentação dos pesticidas metribuzin, fluazinam e diflubenzuron (marcados com ^{14}C) na presença de MPs, em crescentes concentrações, em resposta ao fluxo de água no solo.

Figura 19 – Mobilidade dos pesticidas ^{14}C -metribuzin, ^{14}C -diflubenzuron, ^{14}C -fluazinam em quatro tratamentos por TLC no solo: T0 = solo sem adição de microplásticos; T1 = solo + 0,25 % (p/p) de microplásticos; T2 = solo + 1 % (p/p) de microplásticos; T3 = solo + 4 % (p/p) de microplásticos. A cor indica a intensidade do sinal radioativo de sinais baixos (azul) a alta atividade de ^{14}C (vermelho).



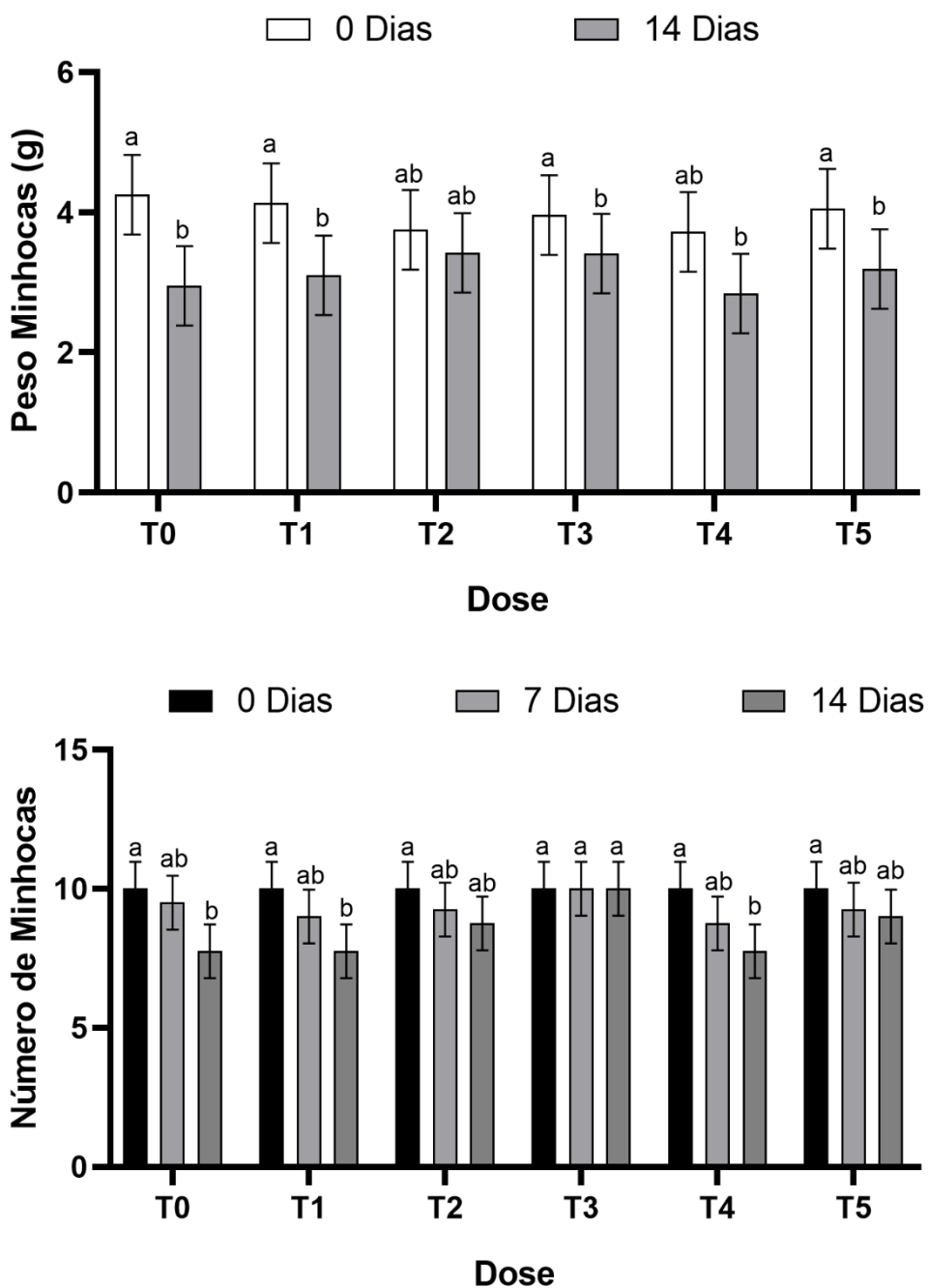
4.3. Efeitos de microplásticos em um organismo não-alvo do solo

Ao avaliar o efeito dos tratamentos de MPs sobre a biomassa das minhocas no período de 0 a 14 dias foi possível observar significância apenas para o tempo T2 ($p < 0,05$), não sendo encontradas diferenças entre os demais tratamentos e a interação entre os tratamentos e o tempo ($p > 0,05$) (Figura 20 A). O mesmo foi observado para a mortalidade dos organismos durante os períodos de 0, 7 e 14 dias, onde apenas diferenças entre os tempos foram obtidas (Figura 20 B).

A biomassa média das minhocas variou entre 3,72 g – 4,25 g e 2,84 ± g – 3,42 ± g para os tempos de 0 e 14 dias, respectivamente. Não houve uma tendência de diminuição da biomassa com o aumento das concentrações de MPs, mas sim com o decorrer do tempo. A letalidade observada variou entre 0 – 2 organismos e 0 – 3 organismos nos dias 7 e 14, respectivamente. Assim, não foi possível estabelecer curvas de dose-resposta e concentrações letais. Durante os 14 dias de exposição a letalidade dos organismos no tratamento controle (T0) foi inferior a 10 %. Assim, os resultados obtidos são considerados válidos em conformidade com a norma padrão para estudos ecotoxicológicos com minhocas *Eisenia andrei* (ABNT NBR 15537, 2014).

Com base nesses dados verifica-se que as partículas de MPs que estão presentes no solo na faixa granulométrica entre 100 - 1000 µm e em concentrações variando entre 0,25 – 4 % p/p não ocasionam mortalidade em minhocas (*Eisenia andrei*) em um solo natural tropical. Tais resultados corroboram com Prendergast-Miller et al. (2019), onde verificaram que a exposição de minhocas a partículas MPs de poliéster (0, 0,1 e 1,0 % p/p) com tamanho próximo a 361,6 µm não apresentaram letalidade ou comportamento de evitação quando expostas por 35 dias. Song et al. (2019) também relataram que a exposição do caramujo terrestre (*Achatina fulica*) a MPs de politereftalato de etileno (PET), nas concentrações 0,01 - 0,71 g kg⁻¹ e com tamanho médio de 1257,8 µm, não ocasionaram letalidade independente da concentração, mas apresentaram danos fisiológicos aos organismos.

Figura 20 – Toxicidade dos tratamentos. Peso médio de minhocas (**A**) em função dos tratamentos com microplásticos para os períodos de 0 e 14 dias. Número de minhoca (**B**) em função dos tratamentos com microplásticos para os períodos de 0, 7 e 14 dias. Barras que representam as médias \pm erro padrão com as mesmas letras não diferem a 5% pelo teste post-hoc de Bonferroni. T0 = solo sem adição de microplásticos; T1 = solo + 0,25 % (p/p) de microplásticos; T2 = solo + 0,5 % (p/p) de microplásticos; T3 = solo + 1 % (p/p) de microplásticos; T4 = solo + 2 % (p/p) de microplásticos; T5 = solo + 4 % (p/p) de microplásticos.



Resultados semelhantes a este estudo também foram encontrados por Lackmann et al. (2022). Os autores expuseram minhocas (*Eisenia andrei*) a dois tipos de MPs: poliestireno-HBCD (< 500 µm) e abrasão de pneu de carro (< 600 µm) em solo natural, por 2, 7, 14 e 28 dias e em concentrações ambientais já reportadas (0 – 1000 mg kg⁻¹). Independente da concentração e do tipo de MPs, os pesquisadores não observaram nenhum efeito significativo sobre a mortalidade (efeito agudo), comportamento de evitação e reprodução dos organismos (efeito crônico). Os autores concluíram que os estudos realizados não observaram altas taxas de mortalidade associadas à exposição a MPs, sugerindo assim que outros parâmetros podem ser mais adequados para determinar a toxicidade dos MPs, como os biomarcadores e alterações histopatológicas.

Por sua vez, Jiang et al. (2020) observaram a mortalidade de minhocas (*Eisenia fetida*) por MPs de poliestireno (1300 nm) após exposições na concentração de 0,1 mg kg⁻¹ por 14 dias. Zhao et al. (2023) verificaram que partículas de MPs (0,8 - 1,0 mm) de policloreto de vinila (PVC) na concentração de 50 g kg⁻¹ ocasionaram letalidade em minhocas (*Eisenia fetida*) com efeito significativo, ao serem comparado com os polímeros polietileno de baixa densidade (LDPE) e ácido polilático (PLA), em um período de 28 dias. Contudo, os tipos de MPs não apresentaram influência significativa na biomassa de minhocas.

Em conformidade com os resultados obtidos nessa pesquisa e os reportados na literatura observa-se que a toxicidade dos MPs para organismos terrestres é dependente da concentração das partículas, do tamanho e tempo de exposição. Assim, novos estudos podem ser realizados com diferentes tipos de MPs, concentrações e tamanhos de partículas. Como o período de exposição recomendado nas diretrizes da ABNT NBR 15537 (2014) ainda pode ser considerado bastante curto, também é possível que uma possível letalidade seja observada apenas após períodos de exposição mais longos e, portanto, devem ser reconsiderados em estudos futuros.

Os MPs têm potencial de server pesticidas conforme evidenciado nos estudos de sorção dessa pesquisa. Com o decorrer do tempo, através de processos físico-químicos e biológicos, os MPs tornam-se partículas cada vez menores. Com a diminuição das partículas, tem-se maior área superficial, apresentando alto potencial de server uma maior quantidade de compostos orgânicos. Desse modo, a associação dos MPs e os pesticidas podem potencializar a toxicidade sobre os organismos terrestres, uma vez que, efeitos sinérgicos podem ocorrer.

Foi verificado que os pesticidas diflubenzuron e fluazinam tem maior potencial de sorver as partículas de PEAD ao comparado com o metribuzin e menor potencial de lixiviação. Assim, essas partículas e esses compostos orgânicos estão presentes na camada arável do solo (0 – 10 cm), os quais podem ser ingeridos por organismos. Desse modo, esses contaminantes em associação merecem atenção sobre seus possíveis efeitos ecotoxicológicos em organismos terrestres.

Portanto, entender os mecanismos tóxicos dos MPs é fundamental para obter informações sobre os possíveis efeitos que essa ameaça global representa para o meio ambiente.

4.4. Perspectivas e sugestões de estudos futuros

Durante a realização da pesquisa teve-se como dificuldade e desafio a adaptação das metodologias para os estudos de sorção-dessorção, lixiviação e mobilidade, uma vez que, não se tem uma padronização de métodos para estudos de MPs em solo e essas partículas apresentam alta complexidade na matriz solo devido ao seu tamanho, o que às vezes dificulta a realização de estudos. Contudo, obteve-se êxito ao final da realização da mesma com contribuição significativa para a compreensão do comportamento de pesticidas sob a influência de MPs, bem como, os efeitos ecotoxicológicos dessas partículas em um solo tropical.

Contudo, tem-se como sugestão a realização de novos estudos para a complementação. Embora o número de pesquisas esteja aumentando, a dinâmica de compostos orgânicos no solo sob a presença de MPs é um assunto muito complexo e ainda há muito a ser investigado. Devido à complexidade do sistema solo, os fatores que influenciam a sorção de contaminantes orgânicos em MPs necessitam ser pesquisados.

Desse modo, tem-se como sugestão a realização de estudos sobre a ocorrência de MPs em solos agrícolas no Brasil, visando identificar a abundância e tipos de polímeros mais frequentes que podem ser encontrados nessas áreas. Com base nesses dados, utilizar essas concentrações e os tipos de MPs encontrados para estudar a influência desses polímeros no comportamento de pesticidas em condições realistas (concentrações ambientais) em diferentes tipos de solos como argilosos e arenosos.

Ademais, deve-se realizar estudos comparando os distintos fatores que podem interferir a sorção de poluentes orgânicos nos MPs como, diferentes tipos de MPs, tamanhos e formas, bem como o envelhecimento de tais partículas. Ademais, realizar estudos em diferentes condições ambientais como salinidade, temperatura e pH também será relevante. Além dos pesticidas deve-se levar em consideração outros compostos orgânicos que podem estar presentes no solo com antibióticos e os aditivos dos plásticos.

Tais estudos são importantes como os de sorção uma vez que, podem constatar os compostos químicos com maior afinidade com os MPs em diferentes condições ambientais. Além disso, as capacidades de sorção podem ser empregadas para estimar a distribuição de produtos químicos em um ambiente contendo uma quantidade significativa de MPs. Portanto, mais estudos sobre MPs na matriz solo devem ser realizados, visando avaliar a partição química e sua toxicidade. Além disso, é necessário também estudar a degradação dos pesticidas após a sorção pelos MPs.

Por fim, estudar a toxicidade desses polímeros em diferentes organismos e de níveis tróficos variados levando em consideração a variação do tipo de MPs e tamanho das partículas, com a finalidade de compreender a exposição e os possíveis efeitos ecotoxicológicos e, com base nisso, avaliar o risco ambiental dessas partículas.

5. CONCLUSÃO

A adição de MPs em concentrações ambientais realistas no solo interferiu nos processos de retenção (sorção) e transporte (lixiviação e mobilidade) dos pesticidas diflubenzuron, fluazinam e metribuzin de maneira distinta. A sorção, lixiviação e mobilidade foi influenciada pela concentração dos MPs, dose de cada pesticida e pelas propriedades físico-químicas das moléculas, principalmente o K_{ow} . O fluazinam e o diflubenzuron apresentaram maior potencial de sorção na superfície dos MPs ao comparado com o metribuzin, independente da concentração de MPs em solução aquosa.

O metribuzin apresentou maior potencial de lixiviação e menor retenção com influência significativa da adição de concentrações de MPs no solo. Por sua vez, a lixiviação do diflubenzuron e fluazinam não foi influenciada pela adição de MPs no solo. A mobilidade do metribuzin foi reduzida com o aumento da concentração de MPs. Já para o diflubenzuron e fluazinam a mobilidade dos mesmos não foi afetada pelas doses crescentes de MPs.

Os níveis de exposição realistas à diferentes concentrações ambientais de MPs não ocasionaram efeitos significativos de mortalidade dos organismos no solo natural testado. Contudo, houve perda da biomassa para todas as concentrações no decorrer do tempo. Estes fornecem novas perspectivas acerca dos efeitos toxicológicos das concentrações de MPs nas minhocas e sobre os riscos ecológicos dessas partículas para os organismos do solo.

Os dados que foram gerados nessa pesquisa contribuíram para a compreensão do comportamento de pesticidas no ambiente sobre a presença de MPs, bem como, a ecotoxicidade dessas partículas no solo.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO - ABIPLAS. **A indústria de transformação e reciclagem de plástico no Brasil**. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2021/05/PREVIEW_ABIPLAST_2020.pdf>. Acesso em: 1 fev. 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR ISO 17512-1: Ecotoxicologia terrestre - Toxicidade aguda - Método de ensaio com minhocas (Lumbricidae)**. Rio de Janeiro, 2014.

AGÊNCIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO BRASIL - ADAPAR. **Fluazinam NORTOX 500 SC**. Disponível em: <https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2020-10/fluazinamnortox500sc.pdf>. Acesso em: 5 nov. 2022a.

AGÊNCIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO BRASIL - ADAPAR. **Metribuzin Tide 480 SC**. Disponível em: <https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2020-10/metribuzin_tide_480_2017.pdf>. Acesso em: 8 nov. 2022b.

AGÊNCIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO BRASIL - ADAPAR. **Diflubenzuron 240 SC CROP**. Disponível em: <https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2020-10/diflubenzuron240sc_crop_130120.pdf>. Acesso em: 5 nov. 2022c.

ALI, M. U. et al. Environmental emission, fate and transformation of microplastics in biotic and abiotic compartments: Global status, recent advances and future perspectives. **Science of The Total Environment**, v. 791, p. 148422, 15 out. 2021.

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 55, n. 3, p. 379–387, 1998.

ÁLVAREZ-LOPEZTELLO, J.; ROBLES, C.; DEL CASTILLO, R. F. Microplastic pollution in neotropical rainforest, savanna, pine plantations, and pasture soils in lowland areas of Oaxaca, Mexico: Preliminary results. **Ecological Indicators**, v. 121, p. 107084, 1 fev. 2021.

AMATO-LOURENÇO, L. F. et al. Presence of airborne microplastics in human lung tissue. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 126124, 15 ago. 2021.

ANDRADY, A. L. Microplastics in the marine environment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, n. 8, p. 1596–1605, 1 ago. 2011.

APARECIDO, C. et al. **Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos**. Campinas, SP: Embrapa Monitoramento por Satélite, 2010. 46 p.

BAKIR, A.; ROWLAND, S. J.; THOMPSON, R. C. Enhanced desorption of persistent organic pollutants from microplastics under simulated physiological conditions. **Environmental Pollution**, v. 185, p. 16–23, 2014.

BEN, A. K. A. N. et al. Lixiviação e persistência de metribuzin por bioensaios. **Scientia Plena**, v. 11, p. 1-8, 2015.

BERGAMI, E. et al. Plastics everywhere: first evidence of polystyrene fragments inside the common Antarctic collembolan *Cryptopygus antarcticus*. **Biology Letters**, v. 16, n. 6, 1 jun. 2020.

BERIOT, N. et al. Low density-microplastics detected in sheep faeces and soil: A case study from the intensive vegetable farming in Southeast Spain. **Science of The Total Environment**, v. 755, p. 142653, 10 fev. 2021.

BLÄSING, M.; AMELUNG, W. Plastics in soil: Analytical methods and possible sources. **Science of The Total Environment**, v. 612, p. 422–435, 15 jan. 2018.

BRAHNEY, J. et al. Plastic rain in protected areas of the United States. **Science**, v. 368, n. 6496, p. 1257–1260, 12 jun. 2020.

CAMACHO, M. et al. Organic pollutants in marine plastic debris from Canary Islands beaches. **Science of The Total Environment**, v. 662, p. 22–31, 20 abr. 2019.

CAMPANHOLA, C.; HAMPSON BROMILOW, R.; LORD, K. A. Comportamento de metribuzin e trifluralina no solo e sua absorção por soja. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 17, p. 565–571, abr. 1982.

CAO, D. et al. Effects of polystyrene microplastics on the fitness of earthworms in an agricultural soil. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 61, n. 1, p. 012148, 1 abr. 2017.

CAO, L. et al. Occurrence, distribution and affecting factors of microplastics in agricultural soils along the lower reaches of Yangtze River, China. **Science of the Total Environment**, v. 794, 10 nov. 2021.

CARR, S. A.; LIU, J.; TESORO, A. G. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 91, p. 174–182, 15 mar. 2016.

CARVALHO, S. A. et al. Coeficiente de distribuição do inseticida tiametoxam na fração mineral de solos sob efeito de ácidos orgânicos mono, di e tricarbóxicos. **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1323–1331, 2013.

CATARINO, A. I. et al. Development and optimization of a standard method for extraction of microplastics in mussels by enzyme digestion of soft tissues. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 36, n. 4, p. 947–951, 1 abr. 2017.

CHAE, Y.; AN, Y. J. Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: A review. **Environmental Pollution**, v. 240, p. 387–395, 1 set. 2018.

CHAI, B. et al. Soil microplastic pollution in an e-waste dismantling zone of China. **Waste Management**, v. 118, p. 291–301, 1 dez. 2020.

CHEN, H. et al. Different functional areas and human activities significantly affect the occurrence and characteristics of microplastics in soils of the Xi'an metropolitan area. **Science of The Total Environment**, v. 852, p. 158581, 15 dez. 2022.

CHEN, Q. et al. Enhanced uptake of BPA in the presence of nanoplastics can lead to neurotoxic effects in adult zebrafish. **Science of The Total Environment**, v. 609, p. 1312–1321, 31 dez. 2017.

CLAESSENS, M. et al. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 70, n. 1–2, p. 227–233, 15 maio 2013.

COLE, M. et al. Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms. **Scientific Reports**, v. 4, n. 1, art. 4528, 31 maio 2015.

CORRADINI, F. et al. Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. **Science of The Total Environment**, v. 671, p. 411–420, 25 jun. 2019.

DAVID, J. et al. Quantitative Analysis of Poly(ethylene terephthalate) Microplastics in Soil via Thermogravimetry–Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 15, p. 8793–8799, 7 ago. 2018.

DENG, Y. et al. Evidence that microplastics aggravate the toxicity of organophosphorus flame retardants in mice (*Mus musculus*). **Journal of Hazardous Materials**, v. 357, p. 348–354, 5 set. 2018.

DE SOUZA MACHADO, A. A. et al. Impacts of Microplastics on the Soil Biophysical Environment. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 17, p. 9656–9665, 4 set. 2018.

DING, L. et al. The effects of microplastics on soil ecosystem: A review. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 26, art. 100344, 1 abr. 2022.

DING, Y. et al. The abundance and characteristics of atmospheric microplastic deposition in the northwestern South China Sea in the fall. **Atmospheric Environment**, v. 253, art. 118389, 15 maio 2021.

DRIS, R. et al. Synthetic fibers in atmospheric fallout: A source of microplastics in the environment? **Marine Pollution Bulletin**, v. 104, n. 1–2, p. 290–293, 15 mar. 2016.

DÜMICHEN, E. et al. Fast identification of microplastics in complex environmental samples by a thermal degradation method. **Chemosphere**, v. 174, p. 572–584, 2017.

ECKERT, E. M. et al. Microplastics increase impact of treated wastewater on freshwater microbial community. **Environmental Pollution**, v. 234, p. 495–502, 1 mar. 2018.

EERKES-MEDRANO, D.; THOMPSON, R. C.; ALDRIDGE, D. C. Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. **Water Research**, v. 75, p. 63-82, 15 maio 2015.

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2. ed. Rio de Janeiro - RJ: Embrapa, 1997. v. 1

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY - EFSA. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance fluazinam. **EFSA Journal**, v. 6, n. 7, p. 1–82, 1 jul. 2008.

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

FANG, S. et al. Adsorption behavior of three triazole fungicides on polystyrene microplastics. **Science of The Total Environment**, v. 691, p. 1119–1126, 15 nov. 2019.

FLORES CÉSPEDES, F. et al. Bentonite and anthracite in alginate-based controlled release formulations to reduce leaching of chloridazon and metribuzin in a calcareous soil. **Chemosphere**, v. 92, n. 8, p. 918–924, 2013.

FLORES-CÉSPEDES, F. et al. Lignin and ethylcellulose in controlled release formulations to reduce leaching of chloridazon and metribuzin in light-textured soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 343, p. 227–234, 2018.

FULLER, S.; GAUTAM, A. A Procedure for Measuring Microplastics using Pressurized Fluid Extraction. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 11, p. 5774–5780, 7 jun. 2016.

GALL, S. C.; THOMPSON, R. C. The impact of debris on marine life. **Marine Pollution Bulletin**, v. 92, n. 1–2, p. 170–179, 15 mar. 2015.

GANDARA E SILVA, P. P. et al. Leachate from microplastics impairs larval development in brown mussels. **Water Research**, v. 106, p. 364–370, 1 dez. 2016.

GAO, H. et al. Effects of plastic mulching and plastic residue on agricultural production: A meta-analysis. **Science of The Total Environment**, v. 651, p. 484–492, 15 fev. 2019.

GATIDOU, G.; ARVANITI, O. S.; STASINAKIS, A. S. Review on the occurrence and fate of microplastics in Sewage Treatment Plants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 367, p. 504–512, 5 abr. 2019.

GIES, E. A. et al. Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada. **Marine Pollution Bulletin**, v. 133, p. 553–561, 1 ago. 2018.

GONG, W. et al. Comparative analysis on the sorption kinetics and isotherms of fipronil on nondegradable and biodegradable microplastics. **Environmental Pollution**, v. 254, p. 112927, 1 nov. 2019.

GRAYLING, K. M. et al. The application of X-ray micro Computed Tomography imaging for tracing particle movement in soil. **Geoderma**, v. 321, p. 8–14, 1 jul. 2018.

GUI, B. et al. Prediction of organic compounds adsorbed by polyethylene and chlorinated polyethylene microplastics in freshwater using QSAR. **Environmental Research**, v. 197, 1 jun. 2021.

GUO, X. et al. Sorption properties of tylosin on four different microplastics. **Chemosphere**, v. 209, p. 240–245, 1 out. 2018.

GUO, X.; LIU, Y.; WANG, J. Sorption of sulfamethazine onto different types of microplastics: A combined experimental and molecular dynamics simulation study. **Marine Pollution Bulletin**, v. 145, p. 547–554, 1 ago. 2019.

HAI, N. et al. Effects of Microplastics on the Adsorption and Bioavailability of Three Strobilurin Fungicides. **ACS Omega**, v. 5, n. 47, p. 30679–30686, 1 dez. 2020.

HAKALA, K. P. et al. High-performance liquid chromatography (HPLC) as a tool for monitoring the fate of fluazinam in soil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 49, n. 7, p. 491–497, 3 jul. 2014.

HAKALA, K. P. et al. Persistence of fluazinam in soil under boreal conditions. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 55, n. 6, p. 539–549, 2 jun. 2020.

HANUN, J. N.; HASSAN, F.; JIANG, J.-J. Occurrence, fate, and sorption behavior of contaminants of emerging concern to microplastics: Influence of the weathering/aging process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 106290, 1 out. 2021.

HAN, X.; LU, X.; VOGT, R. D. An optimized density-based approach for extracting microplastics from soil and sediment samples. **Environmental Pollution**, v. 254, p. 113009, 1 nov. 2019.

HARMS, I. K. et al. Amount, distribution and composition of large microplastics in typical agricultural soils in Northern Germany. **Science of The Total Environment**, v. 758, p. 143615, 1 mar. 2021.

HARTMANN, N. B. et al. Microplastics as vectors for environmental contaminants: Exploring sorption, desorption, and transfer to biota. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 13, n. 3, p. 488–493, 1 maio 2017.

HARTMANN, N. B. et al. Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris. **Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 3, p. 1039–1047, 5 fev. 2019.

HE, D. et al. Microplastics in soils: Analytical methods, pollution characteristics and ecological risks. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 109, p. 163–172, 1 dez. 2018.

HELCOSKI, R. et al. Wetland soil microplastics are negatively related to vegetation cover and stem density. **Environmental Pollution**, v. 256, art. 113391, 1 jan. 2020.

HELLING, C. S.; TURNER, B. C. Pesticide Mobility: Determination by Soil Thin-Layer Chromatography. **Science**, v. 162, n. 3853, p. 562–563, 1 nov. 1968.

HE, S. et al. Interactions of microplastics and soil pollutants in soil-plant systems. **Environmental Pollution**, v. 315, p. 120357, 15 dez. 2022.

HORTON, A. A. et al. Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. **Science of The Total Environment**, v. 586, p. 127–141, 15 maio 2017.

HSIAO, Y. L.; HO, W. H.; YEN, J. H. Vertical distribution in soil column and dissipation in soil of benzoylurea insecticides diflubenzuron, flufenoxuron and novaluron and effect on the bacterial community. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 380–386, 2013.

HUANG, Y. et al. Agricultural plastic mulching as a source of microplastics in the terrestrial environment. **Environmental Pollution**, v. 260, p. 114096, 1 maio 2020.

HUANG, Y. et al. Atmospheric transport and deposition of microplastics in a subtropical urban environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 126168, 15 ago. 2021.

HUERTA LWANGA, E. et al. Microplastics in the Terrestrial Ecosystem: Implications for *Lumbricus terrestris* (Oligochaeta, Lumbricidae). **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 5, p. 2685–2691, 1 mar. 2016.

HUERTA LWANGA, E. et al. Incorporation of microplastics from litter into burrows of *Lumbricus terrestris*. **Environmental Pollution**, v. 220, p. 523–531, 1 jan. 2017a.

HUERTA LWANGA, E. et al. Field evidence for transfer of plastic debris along a terrestrial food chain. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, 1 dez. 2017b.

HÜFFER, T. et al. Polyethylene microplastics influence the transport of organic contaminants in soil. **Science of the Total Environment**, v. 657, p. 242–247, 20 mar. 2019.

HU, M. et al. The effect of microplastics on behaviors of chiral imidazolinone herbicides in the aquatic environment: Residue, degradation and distribution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 418, p. 126176, 15 set. 2021.

HURLEY, R. R. et al. Validation of a Method for Extracting Microplastics from Complex, Organic-Rich, Environmental Matrices. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 13, p. 7409–7417, 3 jul. 2018.

HURLEY, R. R.; NIZZETTO, L. Fate and occurrence of micro(nano)plastics in soils: Knowledge gaps and possible risks. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 1, p. 6–11, 1 fev. 2018.

HU, W.; LEE, S.-J.; KIM, J.-E. Adsorption-Desorption, Leaching, and Degradation Pattern of Fungicide Fluazinam in the Soil Environment. **Applied Biological Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 128–133, 28 abr. 1997.

IBGE. **Produção de tomate no Brasil**. Rio de Janeiro, RJ, 2021. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/tomate/br>>. Acesso em: 14 ago. 2022.

JABEEN, K. et al. Microplastics and mesoplastics in fish from coastal and fresh waters of China. **Environmental Pollution**, v. 221, p. 141–149, 1 fev. 2017.

JIANG, X. et al. Toxicological effects of polystyrene microplastics on earthworm (*Eisenia fetida*). **Environmental Pollution**, v. 259, art. 113896, 1 abr. 2020.

JIA, W. et al. Automated identification and quantification of invisible microplastics in agricultural soils. **Science of The Total Environment**, v. 844, art. 156853, 20 out. 2022.

JUNIOR, R. S. DE O.; REGITANO, J. B. XV - Dinâmica de pesticidas no solo. Em: MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e Mineralogia do Solo, Parte II**. Viçosa - MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v. 2p. 187–248.

KÄPPLER, A. et al. Comparison of μ -ATR-FTIR spectroscopy and py-GCMS as identification tools for microplastic particles and fibers isolated from river sediments. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 410, n. 21, p. 5313–5327, 1 ago. 2018.

KIM, I.-S. et al. Factors Influencing the Spatial Variation of Microplastics on High-Tidal Coastal Beaches in Korea. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 69, n. 3, p. 299–309, 12 out. 2015.

KOELMANS, A. A. et al. Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. **Water Research**, v. 155, p. 410–422, 15 maio 2019.

KONG, S. et al. Diversities of phthalate esters in suburban agricultural soils and wasteland soil appeared with urbanization in China. **Environmental Pollution**, v. 170, p. 161–168, 1 nov. 2012.

KUMAR, M. et al. Microplastics as pollutants in agricultural soils. **Environmental Pollution**, v. 265, art. 114980, 1 out. 2020.

KUO, D. T. F.; CHEN, C. C. A Reduced Model for Bioconcentration and Biotransformation of Neutral Organic Compounds in Midge. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 40, n. 1, p. 57–71, 1 jan. 2021.

KWAK, J. IL; AN, Y. J. Post COVID-19 pandemic: Biofragmentation and soil ecotoxicological effects of microplastics derived from face masks. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, p. 126169, 15 ago. 2021.

LACKMANN, C. et al. Two types of microplastics (polystyrene-HBCD and car tire abrasion) affect oxidative stress-related biomarkers in earthworm *Eisenia andrei* in a time-dependent manner. **Environment International**, v. 163, 1 maio 2022.

LAITINEN, P. et al. Use of pesticides in starch and chip potato production. Em: **Torjunta-aineiden käyttö lastu- ja tärkkelysperunan tuotannossa**. [s.l: s.n.]. v. Séria A 81p. 1–41.

LAN, T. et al. A comparative study on the adsorption behavior of pesticides by pristine and aged microplastics from agricultural polyethylene soil films. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 209, p. 111781, 1 fev. 2021.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos: fundamentos. Em: **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v. 3, p. 335–400.

LENZ, R. et al. A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement. **Marine Pollution Bulletin**, v. 100, n. 1, p. 82–91, 15 nov. 2015.

LEWIS, K. A. et al. An international database for pesticide risk assessments and management. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 22, n. 4, p. 1050–1064, 18 maio 2016

LI, J. et al. Enhance in mobility of oxytetracycline in a sandy loamy soil caused by the presence of microplastics. **Environmental Pollution**, v. 269, art. 116151, 15 jan. 2021.

LI, J.; SONG, Y.; CAI, Y. Focus topics on microplastics in soil: Analytical methods, occurrence, transport, and ecological risks. **Environmental Pollution**, v. 257, art. 113570, 1 fev. 2020.

LI, L. et al. Uptake and accumulation of microplastics in an edible plant. **Kexue Tongbao/Chinese Science Bulletin**, v. 64, n. 9, p. 928–934, 25 mar. 2019a.

LI, Q. et al. Separation and identification of microplastics from soil and sewage sludge. **Environmental Pollution**, v. 254, art. 113076, 1 nov. 2019b.

LIU, F. FEI et al. Interactions between microplastics and phthalate esters as affected by microplastics characteristics and solution chemistry. **Chemosphere**, v. 214, p. 688–694, 1 jan. 2019.

LIU, H. et al. Response of soil dissolved organic matter to microplastic addition in Chinese loess soil. **Chemosphere**, v. 185, p. 907–917, 1 out. 2017.

LIU, M. et al. Microplastic and mesoplastic pollution in farmland soils in suburbs of Shanghai, China. **Environmental Pollution**, v. 242, p. 855–862, 1 nov. 2018.

LIU, X. et al. Selection of Thickness of High Density Polyethylene Film for Mulching in Paddy Rice. **American Journal of Plant Sciences**, v. 4, p. 1359–1365, 2013.

LIU, X. et al. Adsorption behavior of azole fungicides on polystyrene and polyethylene microplastics. **Chemosphere**, v. 308, art. 136280, 6 set. 2022.

LÓPEZ-PIÑEIRO, A. et al. Sorption, leaching and persistence of metribuzin in Mediterranean soils amended with olive mill waste of different degrees of organic matter maturity. **Journal of Environmental Management**, v. 122, p. 76–84, 5 jun. 2013.

LUAN, L. et al. Differential toxicity of functionalized polystyrene microplastics to clams (*Meretrix meretrix*) at three key development stages of life history. **Marine Pollution Bulletin**, v. 139, p. 346–354, 1 fev. 2019.

LUO, Y. et al. Distribution characteristics and mechanism of microplastics mediated by soil physicochemical properties. **Science of the Total Environment**, v. 726, 15 jul. 2020.

MABURY, S. A.; CROSBY, D. G. Fate and disposition of diflufenzuron in rice fields. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 15, n. 11, p. 1908–1913, nov. 1996.

MAJUMDAR, K.; SINGH, N. Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. **Chemosphere**, v. 66, n. 4, p. 630–637, 2007.

MANDAL, A.; SINGH, N.; NAIN, L. Agro-waste biosorbents: Effect of physico-chemical properties on atrazine and imidacloprid sorption. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 52, n. 9, p. 671–682, 2 set. 2017.

MAO, Y. et al. Distribution and characteristics of microplastics in the Yulin River, China: Role of environmental and spatial factors. **Environmental Pollution**, v. 265, art. 115033, 1 out. 2020.

MELO, R. F. DE et al. Pesticidas e seus impactos no ambiente. Em: BRITO, L. T. DE L.; MELO, R. F. DE GIONGO, V. (eds.). **Impactos ambientais causados pela agricultura no Semiárido brasileiro**. 1. ed. Petrolina, PE: Embrapa Semiárido, 2010. p. 101–136.

MENDES, K. F. et al. Cow bone char as a sorbent to increase sorption and decrease mobility of hexazinone, metribuzin, and quinclorac in soil. **Geoderma**, v. 343, p. 40–49, 1 jun. 2019.

MENDES, W. DE S. et al. A novel framework to estimate soil mineralogy using soil spectroscopy. **Applied Geochemistry**, v. 127, art. 104909, 1 abr. 2021.

MENDOZA, L. M. R. et al. Characterisation of microplastics and toxic chemicals extracted from microplastic samples from the North Pacific Gyre. **Environmental Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 611–617, 5 ago. 2015.

MÜLLER, A. et al. The effect of polymer aging on the uptake of fuel aromatics and ethers by microplastics. **Environmental Pollution**, v. 240, p. 639–646, 1 set. 2018.

NEVES, D. et al. Ingestion of microplastics by commercial fish off the Portuguese coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. 101, n. 1, p. 119–126, 15 dez. 2015.

NIMMO, W. B.; DE WILDE, P. C.; VERLOOP, A. The degradation of diflubenuron and its chief metabolites in soils. Part I: Hydrolytic cleavage of diflubenuron. **Pesticide Science**, v. 15, n. 6, p. 574–585, 1 dez. 1984.

NIVA, C. C.; BROWN, G. G. **Ecotoxicologia Terrestre Métodos e Aplicações dos Ensaio com Oligoquetas**. 1. ed. Brasília: Embrapa Florestas, 2019. v. 1

NIZZETTO, L. et al. A theoretical assessment of microplastic transport in river catchments and their retention by soils and river sediments. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 18, n. 8, p. 1050–1059, 10 ago. 2016.

NIZZETTO, L.; FUTTER, M.; LANGAAS, S. Are Agricultural Soils Dumps for Microplastics of Urban Origin? **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 20, p. 10777–10779, 18 out. 2016.

NOSHADI, E.; HOMAEE, M. Herbicides degradation kinetics in soil under different herbigation systems at field scale. **Soil and Tillage Research**, v. 184, p. 37–44, 1 dez. 2018.

OECD. **Test No. 106**: Adsorption -- Desorption Using a Batch Equilibrium Method. Paris, 2000.

OECD. **Test No. 312**: Leaching in Soil Columns. Paris, 2004.

OLIVATTO, G. P. et al. Microplastics: Contaminants of global concern in the Anthropocene. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 6, p. 1968–1989, 2018.

PAES, E. DA S. et al. Widespread microplastic pollution in mangrove soils of Todos os Santos Bay, northern Brazil. **Environmental Research**, v. 210, art. 112952, 1 jul. 2022.

PAUL-PONT, I. et al. Exposure of marine mussels *Mytilus* spp. to polystyrene microplastics: Toxicity and influence on fluoranthene bioaccumulation. **Environmental Pollution**, v. 216, p. 724–737, 1 set. 2016.

PLASTICS EUROPE. **Plastics - the facts 2021**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/AF-Plastics-the-facts-2021_250122.pdf>. Acesso em: 1 fev. 2022.

PRENDERGAST-MILLER, M. T. et al. Polyester-derived microfibre impacts on the soil-dwelling earthworm *Lumbricus terrestris*. **Environmental Pollution**, v. 251, p. 453–459, 1 ago. 2019.

PUCKOWSKI, A. et al. Sorption of pharmaceuticals on the surface of microplastics. **Chemosphere**, v. 263, art. 127976, 1 jan. 2021.

QI, R. et al. Behavior of microplastics and plastic film residues in the soil environment: A critical review. **Science of The Total Environment**, v. 703, art. 134722, 10 fev. 2020.

QIU, Y. et al. Sorption of polyhalogenated carbazoles (PHCs) to microplastics. **Marine Pollution Bulletin**, v. 146, p. 718–728, 1 set. 2019.

RAGUSA, A. et al. Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta. **Environment International**, v. 146, art. 106274, 1 jan. 2021.

RAMOS, L. et al. Polyethylene film incorporation into the horticultural soil of small periurban production units in Argentina. **Science of The Total Environment**, v. 523, p. 74–81, 1 ago. 2015.

RICO-MARTÍNEZ, R. et al. Fate and adverse effects of pesticides in the environment. Em: SINGH, P.; SINGH, S.; SILLANPÄÄ, M. (eds.). **Pesticides in the Natural Environment: sources, health risks and remediation**. 1. ed. [Amsterdam: Elsevier, 2022. v. 1, p. 65–119.

RILLIG, M. C. Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil? **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 12, p. 6453–6454, 19 jun. 2012.

RILLIG, M. C. Microplastic Disguising As Soil Carbon Storage. **Environmental Science & Technology**, v. 52, n. 11, p. 6079–6080, 5 jun. 2018.

RILLIG, M. C.; INGRAFFIA, R.; DE SOUZA MACHADO, A. A. Microplastic incorporation into soil in agroecosystems. **Frontiers in Plant Science**, v. 8, 18 out. 2017.

RILLIG, M. C.; ZIERSCH, L.; HEMPEL, S. Microplastic transport in soil by earthworms. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, 1 dez. 2017.

ROCHMAN, C. M. et al. Ingested plastic transfers hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress. **Scientific Reports**, v. 3, n. 1, p. 1–7, 21 nov. 2013.

RODRIGUEZ-SEIJO, A. et al. Histopathological and molecular effects of microplastics in *Eisenia andrei* Bouché. **Environmental Pollution**, v. 220, p. 495–503, 1 jan. 2017.

RONG, L. et al. LDPE microplastics affect soil microbial communities and nitrogen cycling. **Science of The Total Environment**, v. 773, p. 145640, 15 jun. 2021.

RUIZ-MACHUCA, L. M. et al. Cultivation of potato – use of plastic mulch and row covers on soil temperature, growth, nutrient status, and yield. **Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science**, v. 65, n. 1, p. 30–35, 2 jan. 2015.

SARKER, A. et al. A review of microplastics pollution in the soil and terrestrial ecosystems: A global and Bangladesh perspective. **Science of The Total Environment**, v. 733, art. 139296, 1 set. 2020.

SCHEURER, M.; BIGALKE, M. Microplastics in Swiss Floodplain Soils. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 6, p. 3591–3598, 20 mar. 2018.

SCORZA JÚNIOR, R. P.; RIGITANO, R. L. O. Sorção, degradação e lixiviação do inseticida tiametoxam em dois solos de Mato Grosso do Sul. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 5, p. 564–572, maio 2012.

SEMBLANTE, G. U. et al. Trace organic contaminants in biosolids: Impact of conventional wastewater and sludge processing technologies and emerging alternatives. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, p. 1–17, 30 dez. 2015.

SHARMA, B. et al. Agricultural utilization of biosolids: A review on potential effects on soil and plant grown. **Waste Management**, v. 64, p. 117–132, 1 jun. 2017.

SILVA JUNIOR, A. C. DA; QUEIROZ, J. R. G.; MARTINS, D. Quantidade de chuva e lixiviação do herbicida metribuzin através de planta bioindicadora. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 6, p. 592–597, jun. 2015.

SINGH, N. Biocompost from sugar distillery effluent: Effect on metribuzin degradation, sorption and mobility. **Pest Management Science**, v. 64, n. 10, p. 1057–1062, out. 2008.

SONG, Y. et al. Uptake and adverse effects of polyethylene terephthalate microplastics fibers on terrestrial snails (*Achatina fulica*) after soil exposure. **Environmental Pollution**, v. 250, p. 447–455, 1 jul. 2019.

SRIDHARAN, S. et al. Microplastics as an emerging source of particulate air pollution: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 418, art. 126245, 15 set. 2021.

STEINMETZ, Z. et al. Plastic mulching in agriculture. Trading short-term agronomic benefits for long-term soil degradation? **Science of The Total Environment**, v. 550, p. 690–705, 15 abr. 2016.

SUNDARAM, K. M. S.; NOTT, R. Mobility Of Diflubenzuron In Two Types Of Forest Soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 24, n. 1, p. 65–86, 2 jan. 1989.

SUNDARAM, K. M. S.; SLOANE, L.; NOTT, R. Adsorption and desorption kinetics of diflubenzuron and fenitrothion in two different boreal forest soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 32, n. 1, p. 1–24, jan. 1997.

ŠUNTA, U. et al. Adsorption of acetamiprid, chlorantraniliprole and flubendiamide on different type of microplastics present in alluvial soil. **Chemosphere**, v. 261, art. 127762, 1 dez. 2020.

SUN, X. et al. Ingestion of microplastics by natural zooplankton groups in the northern South China Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 115, n. 1–2, p. 217–224, 15 fev. 2017.

THOMPSON, R. C. et al. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? **Science**, v. 304, n. 5672, p. 838, 7 maio 2004.

TIAN, L. et al. Microplastics in agricultural soils: sources, effects, and their fate. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 25, art. 100311, 1 fev. 2022.

UNEP. **UNEP Year Book 2014**: emerging issues in our global environment. Nairobi, 2014.

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE. **PPDB: Pesticide Properties DataBase**. Hertfordshire, UK, Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/>>. Acesso em: 30 ago. 2022.

USEPA. **Soil Thin Layer Chromatography**. Wahington, DC, 1998. Disponível em: <<https://www.regulations.gov/document/EPA-HQ-OPPT-2009-0152-0004>>. Acesso em: 14 set. 2022

USEPA. **Problem Formulation, for Ecological Risk Assessment, for Fluazinam**. Wahington, DC, 2009.

UWAMUNGU, J. Y. et al. Microplastic contamination in soil agro-ecosystems: A review. **Environmental Advances**, v. 9, art. 100273, 30 jul. 2022.

VALENTIN ZUQUETTE, L.; SILVA JUNIOR, E. M.; GARCIA, A. Aspectos de sorção para os materiais inconsolidados da região de São Carlos (SP), Brasil. **Revista Escola de Minas**, v. 61, n. 2, p. 219–230, 2008.

VRYZAS, Z. Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination preventing actions. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 4, p. 5–9, 1 ago. 2018.

WAHL, A. et al. Nanoplastic occurrence in a soil amended with plastic debris. **Chemosphere**, v. 262, art. 127784, 1 jan. 2021.

WANG, F. et al. The influence of polyethylene microplastics on pesticide residue and degradation in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 394, art. 122517, 15 jul. 2020a.

WANG, J. et al. Microplastics as contaminants in the soil environment: A mini-review. **Science of The Total Environment**, v. 691, p. 848–857, 15 nov. 2019.

WANG, T. et al. Adsorption behavior and mechanism of five pesticides on microplastics from agricultural polyethylene films. **Chemosphere**, v. 244, art. 125491, 1 abr. 2020b.

WANG, W.; WANG, J. Comparative evaluation of sorption kinetics and isotherms of pyrene onto microplastics. **Chemosphere**, v. 193, p. 567–573, 1 fev. 2018.

WOODALL, L. C. et al. The deep sea is a major sink for microplastic debris. **Royal Society Open Science**, v. 1, n. 4, art. 140317, dez. 2014.

WU, C. et al. Microplastics mulch film affects the environmental behavior of adsorption and degradation of pesticide residues in soil. **Environmental Research**, v. 214, art. 114133, 1 nov. 2022.

WU, M. et al. Microplastics in waters and soils: Occurrence, analytical methods and ecotoxicological effects. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 202, art. 110910, 1 out. 2020.

WU, P. et al. Adsorption mechanisms of five bisphenol analogues on PVC microplastics. **Science of The Total Environment**, v. 650, p. 671–678, 10 fev. 2019.

XU, B. et al. Microplastics in the soil environment: Occurrence, risks, interactions and fate – A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 21, p. 2175–2222, 1 nov. 2020.

XU, Y. et al. Co-occurrence of light microplastics and phthalate esters in soils of China. **Science of The Total Environment**, v. 852, art. 158384, 15 dez. 2022.

YA, H. et al. Recent advances on ecological effects of microplastics on soil environment. **Science of the Total Environment**, v. 798, art. 149338, 1 dez. 2021.

YANG, H. et al. Interactions of microplastics and main pollutants and environmental behavior in soils. **Science of The Total Environment**, v. 821, art. 153511, 15 maio 2022a.

YANG, H. et al. Distribution, sources, migration, influence and analytical methods of microplastics in soil ecosystems. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 243, art. 114009, 15 set. 2022b.

YANG, L. et al. Microplastics in soil: A review on methods, occurrence, sources, and potential risk. **Science of The Total Environment**, v. 780, art. 146546, 1 ago. 2021.

YIN, T. et al. Effects of plastic mulching on surface of no-till straw mulching on soil water and temperature. **Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering**, v. 30, n. 19, p. 78–87, 1 out. 2014.

ZHANG, C. et al. Sorption of organochlorine pesticides on polyethylene microplastics in soil suspension. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 223, art. 112591, 15 out. 2021a.

ZHANG, G. S.; LIU, Y. F. The distribution of microplastics in soil aggregate fractions in southwestern China. **Science of The Total Environment**, v. 642, p. 12–20, 15 nov. 2018.

ZHANG, K. et al. Microplastic pollution in China's inland water systems: A review of findings, methods, characteristics, effects, and management. **Science of The Total Environment**, v. 630, p. 1641–1653, 15 jul. 2018.

ZHANG, Y. et al. Effects of land use and landscape on the occurrence and distribution of microplastics in soil, China. **Science of The Total Environment**, v. 847, art. 157598, 15 nov. 2022a.

ZHANG, Z. et al. Microplastics pollution from different plastic mulching years accentuate soil microbial nutrient limitations. **Gondwana Research**, v. 108, p. 91–101, 1 ago. 2021b.

ZHAO, Y. et al. Response of earthworms to microplastics in soil under biogas slurry irrigation: Toxicity comparison of conventional and biodegradable microplastics. **Science of The Total Environment**, v. 858, art. 160092, fev. 2023.

ZHOU, Q. et al. The distribution and morphology of microplastics in coastal soils adjacent to the Bohai Sea and the Yellow Sea. **Geoderma**, v. 322, p. 201–208, 15 jul. 2018.

ZHOU, Y. et al. Microplastics in urban soils of Nanjing in eastern China: Occurrence, relationships, and sources. **Chemosphere**, v. 303, art. 134999, 1 set. 2022.

ZHU, B. K. et al. Exposure to nanoplastics disturbs the gut microbiome in the soil oligochaete *Enchytraeus crypticus*. **Environmental Pollution**, v. 239, p. 408–415, 1 ago. 2018.

ZHU, J. et al. Microplastics lag the leaching of phenanthrene in soil and reduce its bioavailability to wheat. **Environmental Pollution**, v. 292, art. 118472, 1 jan. 2022.