

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - *Campus* SOROCABA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA SUSTENTABILIDADE  
Programa de Pós-graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental - PPGBMA

Mário César Garcia Duarte

**PRESENÇA DE ARSENIO NO SOLO, PASTAGEM E EQUINOS NO  
MANEJO DE *Urochloa decumbens* COM HERBICIDA MSMA**

Sorocaba

2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - *Campus* SOROCABA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA SUSTENTABILIDADE  
Programa de Pós Graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental - PPGBMA

**PRESENÇA DE ARSENIO NO SOLO, PASTAGEM E EQUINOS NO  
MANEJO DE *Urochloa decumbens* COM HERBICIDA MSMA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências, área de concentração: Biotecnologia e Monitoramento Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Janaína Braga do Carmo

Sorocaba

2025

Mário César Garcia, Duarte

Presença de arsênio no solo, pastagem e equinos no manejo de *Urocloa decumbens* com herbicida MSMA / Duarte Mário César Garcia -- 2025. 85f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Janaína Braga do Carmo

Banca Examinadora: Mikael Neumann, Gabriela do Vale Pombo, Neimar Vanderlei Roncati, Pedro José Ferreira Filho

Bibliografia

1. Acúmulo de arsênio em equinos. 2. Acumulo de arsênio em pastagem. 3. Controle da braquiária. I. Mário César Garcia, Duarte. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano - CRB/8 6979



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade  
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Mario Cesar Garcia Duarte, realizada em 16/06/2025.

**Comissão Julgadora:**

Profa. Dra. Janaina Braga do Carmo (UFSCar)

Prof. Dr. Mikael Neumann (UNICENTRO)

Profa. Dra. Gabriela do Vale Pombo (USP)

Prof. Dr. Neimar Vanderlei Roncati (FAJ)

Prof. Dr. Pedro Jose Ferreira Filho (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental.

*Dedico aos meus pais, Cecília Gimiliani Duarte e Cezar Garcia Duarte (in memoriam).*

## AGRADECIMENTOS

À Prof<sup>ª</sup>. Dra. Janaina Braga do Carmo, minha orientadora, pela confiança, paciência e incansável dedicação durante toda esta jornada acadêmica. Sua orientação foi decisiva para a concretização deste trabalho. Reconheço que nem sempre foi fácil, e serei eternamente grato pelo apoio incondicional que me ofereceu. Você é uma verdadeira guerreira e uma inspiração.

À Prof<sup>ª</sup>. Dra. Iolanda, por sua valiosa ajuda e acolhimento nos momentos mais desafiadores, e por compreender e reconhecer meu esforço ao longo de todo o processo.

Ao Maycon Cristiano Barbosa, pela relevante contribuição na etapa inicial do projeto e no processamento das amostras.

À Prof<sup>ª</sup>. Dra. Luciana Camargo de Oliveira e à Técnica Alessandra da Silva Oliveira, pelas análises laboratoriais fundamentais para o desenvolvimento deste estudo.

À Dra. Alanne Tenório Nunes, pela generosa colaboração na escrita desta tese, contribuindo significativamente para a clareza e precisão da escrita.

À minha incansável mãe, exemplo de força, perseverança e amor incondicional, que esteve ao meu lado em todos os momentos, inclusive auxiliando diretamente na coleta de amostras em campo. Nada disso seria possível sem o seu incentivo constante.

À minha companheira Carolina Rodriguez, por sua parceria afetuosa e pela presença serena e perspicaz, que contribuíram com equilíbrio e apoio nas mais diversas etapas desta pesquisa.

À Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental, e a toda equipe docente, pelo suporte acadêmico, pelos ensinamentos e pela base sólida de conhecimento construída ao longo desta trajetória.

## RESUMO

DUARTE, Mário Cesar Garcia. CONTROLE DE *Urochloa decumbens* COM MSMA: RESÍDUOS DE ARSÊNIO NA PASTAGEM E NOS EQUINOS. Tese (Doutorado em Biotecnologia e Monitoramento Ambiental) – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba – SP.

O Brasil abriga o terceiro maior rebanho de equinos (*Equus caballus*) do mundo, com cerca de 5,8 milhões de animais. A dieta desses cavalos é predominantemente composta por gramíneas subtropicais, destacando-se os cultivares do gênero *Cynodon spp.*, sendo o mais popular delas o “Coastcross-1”. No entanto, as pastagens frequentemente apresentam a infestação pela planta invasora Braquiária decumbens (*Urochloa decumbens*), que é evitada pelos equinos durante a alimentação, contribuindo para a degradação do pasto. O herbicida MSMA (metilarsonato de sódio) é amplamente utilizado para o controle de plantas invasoras das culturas de cana-de-açúcar. Não há recomendação do uso de MSMA em pastagens, apesar disso, seu uso no controle de Braquiária em áreas de pastoreio e produção de feno é recorrente. O MSMA, um herbicida organoarsênico. Após sua aplicação, o MSMA é degradado em quatro espécies químicas de diferentes graus de toxicidade: arsenito, arsenato, ácido monometilarsonico e ácido dimetilar-sínico. O MSMA tem potencial para introduzir arsênio no solo e nas plantas. O potencial de toxicidade do arsênio é amplamente reconhecido. A hipótese desta tese é que o uso de um herbicida organoarsenico em pastagem contamina o solo, as plantas e os animais com o elemento arsênio. O objetivo foi detectar se a aplicação do herbicida foi determinante para aumentar o teor deste elemento no ambiente e nos equinos. Duas áreas de 25.000 m<sup>2</sup> (uma área tratada com MSMA e outra Controle) e 16 equinos, onde 8 pastorearam na área MSMA e 8 pastorearam na área controle. A dose de MSMA utilizada foi de 3,59 kg.ha<sup>-1</sup>. Foram colhidos amostras de solo, raiz e partes aéreas de Braquiária e Coastcross-1; sangue, urina e pelo dos animais. O resultado das análises das amostras coletadas na área MSMA mostrou um maior acúmulo de arsênio na Braquiária (26,20 ppm ± 0,08) quando comparado a Coastcross (12,66 ppm ± 2,94), com significância estatística (p<0,0001). A Braquiária acumulou 10,69 ppm (± 1,69) na Área MSMA contra 6,06 ppm (± 0,96) na Área Controle (p<0,0001). O Coastcross acumulou 10,73 ppm (± 1,22) na Área MSMA contra 1,6 ppm (± 0,41) na Área Controle (p<0,0001). Amostras de solo não apresentaram níveis detectáveis de arsênio. Cavalos que se alimentaram de pastagens tratadas com o herbicida (grupo MSMA) mostraram níveis mais elevados de arsênio no sangue (1,67 ppm ± 0,047) em comparação ao grupo Controle (1,35 ppm ± 0,0531) (p<0,05). Na urina, os níveis de arsênio foram de 1,62 ppm (± 0,189) no grupo MSMA contra 1,195 ppm (± 0,111) no grupo Controle (p<0,05). Não foram observadas diferenças significativas nos níveis de arsênio presentes nos pelos dos animais tratados em relação aos do grupo controle. Os resultados demonstram que a utilização do herbicida MSMA em pastagens promove acúmulo significativo de arsênio nas plantas forrageiras e nos equinos que as consomem, configurando um risco potencial à saúde animal e à segurança alimentar.

**Palavras-chave:** Arsênio. Cavalo. Coast-Cross. Intoxicação. Braquiaria decumbens

## ABSTRACT

DUARTE, Mário Cesar Garcia. CONTROL OF *Urochloa decumbens* WITH MSMA: ARSENIC RESIDUES IN PASTURES AND EQUINES. Thesis (PhD in Biotechnology and Environmental Monitoring) – Federal University of São Carlos, Sorocaba campus, Sorocaba – SP, Brazil.

Brazil has the third-largest horse population (*Equus caballus*) in the world, with approximately 5.8 million animals. The diet of these horses is predominantly composed of subtropical grasses, particularly cultivars of the *Cynodon* genus, with “Coastcross-1” being the most popular. However, pastures are often infested by the invasive plant *Brachiaria decumbens* (*Urochloa decumbens*), which horses tend to avoid during grazing, contributing to pasture degradation. A practical and effective strategy for controlling invasive plants, especially *Brachiaria*, is the use of selective herbicides. The herbicide MSMA (monosodium methylarsonate) is widely used to control invasive plants in sugarcane fields. Although MSMA is not officially recommended for use in pastures, it is frequently employed to control *Brachiaria* in grazing areas and hay production systems. MSMA is an organoarsenic herbicide with a mechanism of action that is not yet fully understood. It is classified as moderately toxic (Category III) and hazardous to the environment (Environmental Risk Class III). Once applied, MSMA degrades into four arsenic species with varying degrees of toxicity: arsenite, arsenate, monomethylarsonic acid, and dimethylarsinic acid. MSMA has the potential to introduce arsenic into the soil and plants. The toxicity of arsenic is primarily due to its ability to inhibit cellular metabolism, compromising the synthesis of adenosine triphosphate (ATP), in addition to its carcinogenic and teratogenic properties. The hypothesis of this thesis is that the use of an organoarsenic herbicide in pasture contaminates the soil, plants, and animals with the element arsenic. The objective was to determine whether the application of this herbicide was a determining factor in increasing arsenic levels in the environment and in horses. Two areas of 25,000 m<sup>2</sup> each were studied (one treated with MSMA and one control), along with 16 horses—8 grazed in the MSMA area and 8 in the control area. The MSMA dose applied was 3.59 kg/ha. Samples of soil, roots, and aerial parts of *Brachiaria* and *Coastcross-1* were collected, as well as blood, urine, and hair samples from the animals. The results from the MSMA-treated area showed higher arsenic accumulation in *Brachiaria* (26.20 ppm ± 0.08) compared to *Coastcross* (12.66 ppm ± 2.94), with statistical significance (p<0.0001). *Brachiaria* accumulated 10.69 ppm (± 1.69) in the MSMA area versus 6.06 ppm (± 0.96) in the control area (p<0.0001). *Coastcross* accumulated 10.73 ppm (± 1.22) in the MSMA area versus 1.6 ppm (± 0.41) in the control area (p<0.0001). Soil samples did not show detectable levels of arsenic. Horses grazing in MSMA-treated pastures (MSMA group) exhibited higher arsenic levels in blood (1.67 ppm ± 0.047) compared to the control group (1.35 ppm ± 0.0531) (p<0.05). In urine, arsenic levels were 1.62 ppm (± 0.189) in the MSMA group versus 1.195 ppm (± 0.111) in the control group (p<0.05). No significant differences were observed in arsenic levels in the hair between treated and control animals. The results demonstrate that the use of MSMA herbicide in pastures promotes significant arsenic accumulation in forage plants and in the horses that consume them, posing a potential risk to animal health and food safety.

**Keywords:** Arsenic, Coast-Cross, Horse, Pasture, Poisoning

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação de pesticidas baseado em sua estrutura química, pragas que controlam, modo de ação e toxicidade	26
Figura 2. Ciclo e especiação do Arsênio no sistema planta-solo-lençol freático após a pulverização de MSMA	31
Figura 3. Diferentes espécies de arsênio.	34
Figura 4. Fluxograma do metabolismo do arsênio no organismo animal desde a ingestão até a excreção	42
Figura 5. Fluxograma do comportamento do arsênio no solo e planta desde a aplicação até a acumulação no organismo vegetal	45
Figura 6. Localização geográfica do experimento.	47
Figura 7. Linha do tempo dos eventos experimentais entre os dias zero (D0) e 55 (D55)..	48
Figura 8. Sequência de amostragem para amostras ambientais.	50
Figura 9. Imagens do local de coleta.	52
Figura 10. Processamento das amostras.	53
Figura 11. Espectrômetro de Emissão Atômica	57
Figura 12. Comparação dos teores de As (ppm) entre partes aéreas de plantas <i>Coastcross</i> e <i>Urochloa decumbens</i> nas áreas tratadas com o herbicida MSMA durante o período de experimento.	58
Figura 13. Comparação entre as quantidades de arsênio detectados (ppm) na parte aérea do Coastcross e da parte aérea da Braquiária na área tratada.	59
Figura 14. Comparação entre as quantidades de arsênio detectados na parte aérea da planta <i>Urochloa decumbens</i> na área que recebeu o herbicida MSMA (ÁREA MSMA) comparadas com o teor de arsênio encontrados nas partes aéreas da mesma planta colhida na área utilizada como controle (ÁREA CONTROLE).	60
Figura 15. Comparação entre as quantidades médias de arsênio detectados na parte aérea do Coastcross da área tratada (ÁREA MSMA) e da área não tratada (ÁREA CONTROLE)..	61
Figura 16. Comparação entre as quantidades médias de arsênio detectados na parte aérea do Coastcross, na urina, pelo e sangue dos animais em diferentes tempos durante o período experimental.	62
Figura 17. Comparação entre as quantidades médias de arsênio detectados na parte aérea do Coastcross, na urina, pelo e sangue dos animais em diferentes tempos durante o período experimental.	63
Figura 18. Teores médio de arsênio (ppm) em amostras de sangue dos animais que pastaram em pastos tratados com o herbicida MSMA (GRUPO MSMA) comparados com animais que pastaram em pastagem controle durante o período experimental	64
Figura 19. Teores de arsênio (ppm) encontrados em amostras de urina dos animais que pastaram em pastos tratados com o herbicida MSMA (GRUPO MSMA) comparados com animais que pastaram em pastagem não tratada com herbicida (GRUPO CONTROLE).	65

- Figura 20. Teores médio de arsênio (ppm) em amostras de urinados animais que pastaram em pastos tratados com o herbicida MSMA (GRUPO MSMA) comparados com animais que pastaram em pastagem controle durante o período experimental 66
- Figura 21. Teores de arsênio (ppm) encontrados em amostras de pelo dos animais que pastaram em pastos tratados com o herbicida MSMA (GRUPO MSMA) comparados com animais que pastaram em pastagem controle (GRUPO CONTROLE) 67
- Figura 22. Teores médio de arsênio (ppm) em amostras de pelo dos animais que pastaram em pastos tratados com o herbicida MSMA (GRUPO MSMA) comparados com animais que pastaram em pastagem controle durante o período experimental 68

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1. Compostos arsênicos, suas abreviaturas e fórmulas químicas	34
Tabela 2. Toxicidade aguda do arsênio em animais de laboratório	35
Tabela 3. Tempo médio de digestão observado para cada uma das amostras	56

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ATP – adenosina tri fosfato

CAS – “Chemical abstract Service”

CFa – clima subtropical úmido

DL<sub>50</sub> – dose letal capaz de levar a óbito 50% dos indivíduos expostos a determinada substância.

FISP – ficha de informações de segurança de produtos químicos

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	14
2.	HIPÓTESES E OBJETIVOS.....	16
2.1	HIPÓTESES.....	16
(i)	A aplicação do herbicida MSMA em pastagens resulta em aumento dos teores de arsênio no solo. 16	
(ii)	As plantas forrageiras expostas ao MSMA acumulam arsênio em seus tecidos. ....	16
(iii)	Equinos que consomem essas plantas acumulam arsênio em seus organismos. ....	16
2.2	OBJETIVOS.....	16
<b>2.2.1</b>	<b>Objetivo geral:</b> .....	16
	Avaliar o risco de contaminação ambiental e animal decorrente do uso <i>off- label</i> do herbicida MSMA em pastagens de <i>Cynodon dactylon</i> .....	16
<b>2.2.2</b>	<b>Objetivos específicos:</b> .....	16
(i)	Detectar e quantificar a presença do elemento arsênio no solo, em plantas forrageiras e em tecidos animais (sangue, urina e pelos). ....	16
(ii)	Comparar o potencial de acúmulo de arsênio entre dois gêneros de gramíneas ( <i>Urochloa decumbens</i> e <i>Cynodon dactylon</i> ).....	16
(iii)	Identificar os compartimentos ambientais com maior acúmulo de arsênio (solo, raízes, folhas e colmos das plantas). ....	17
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
3.1	EQUIDECULTURA .....	17
3.2	PASTAGEM PARA EQUINOS.....	19
3.3	HERBICIDAS .....	20
3.4	USO “OFF LABEL” DE HERBICIDAS.....	23
3.5	HERBICIDAS COMO FONTE DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS.....	25
3.6	MSMA.....	27
3.7	ARSÊNIO .....	30
3.7.1	Toxicidade do arsênio em animais .....	34
3.7.2	Toxicidade aguda em espécies de interesse zootécnico .....	35
3.7.3	Toxicidade do arsênio em plantas.....	37
3.7.4	Mecanismos de detoxicação e excreção do arsênio em organismos animais.....	38
3.7.5	Mecanismos de detoxificação e exsudação do arsênio no organismo vegetal .....	41
4.	MATERIAL E MÉTODOS .....	45
4.1	ÁREA DE ESTUDO .....	45
4.2	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL .....	45
4.3	FORMAÇÃO DOS LOTES DE ANIMAIS .....	47

4.4	COLETA DE AMOSTRAS AMBIENTAIS E ANIMAIS .....	48
4.4.1	Solo .....	48
4.4.2	Pastagem .....	48
4.4.3	Sangue, urina e pelo .....	49
4.5	PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS .....	51
4.5.1	Solo .....	52
4.5.2	Planta .....	53
4.5.3	Pelo .....	53
4.5.4	Sangue .....	53
4.5.5	Urina .....	54
4.6	PROCEDIMENTO PARA A DIGESTÃO DAS AMOSTRAS .....	54
4.7	ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS .....	55
5.	ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	56
6.	RESULTADOS .....	56
6.1	SOLO .....	56
6.2	PLANTAS (PARTES AÉREAS) .....	57
6.2.1	Braquiária (Parte Aérea) .....	58
6.2.2	Coastcross (Parte Aérea) .....	59
6.2.3	Raízes .....	60
6.3	ANIMAIS .....	60
6.3.1	Sangue .....	61
6.3.2	Urina .....	63
6.3.3	Pelo .....	65
7.	DISCUSSÃO .....	67
7.1	SOLO .....	67
7.2	PLANTAS .....	70
7.3	ANIMAIS .....	72
8.	CONCLUSÕES .....	75
9.	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	77
10.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	79
11.	ANEXO .....	85

## 1. INTRODUÇÃO

A indústria do cavalo no Brasil desempenha papel fundamental na economia, cultura e esporte, consolidando-se como um dos setores mais relevantes do agronegócio nacional. Com um rebanho de aproximadamente 5,8 milhões de animais, o Brasil possui o terceiro maior plantel de equinos do mundo, atrás apenas da China e Estados Unidos (IBGE, 2022; ABCCMM, 2023). Essa indústria movimenta cerca de R\$ 16 bilhões por ano, abrangendo atividades como criação, competições esportivas, turismo e serviços correlatos, além de gerar mais de 3 milhões de empregos diretos e indiretos, especialmente em áreas rurais (MAPA, 2021). O uso do cavalo no país vai além do esporte e lazer, desempenhando um papel crucial em atividades agropecuárias, como manejo de gado e transporte, em regiões onde o uso de maquinário é limitado. Além disso, o mercado de genética equina brasileira é amplamente reconhecido internacionalmente (COSTA et al., 2020). A importância cultural dos equinos também é evidente em manifestações tradicionais, como as vaquejadas e cavalgadas, que integram o patrimônio imaterial de diversas regiões brasileiras (IBGE, 2022). Portanto, a indústria equina não apenas representa uma fonte significativa de renda e empregos, mas também contribui para a preservação de práticas culturais e para o desenvolvimento do turismo rural, reforçando sua relevância no contexto socioeconômico do Brasil.

As pastagens destinadas à alimentação de equinos desempenham um papel fundamental na manutenção da saúde e desempenho desses animais, sendo o gênero *Cynodon dactylon* amplamente reconhecido como a melhor opção devido à sua alta palatabilidade, digestibilidade e valor nutricional (GOMIDE et al., 2019). Cultivares como o Tifton 85, pertencente a este gênero, são frequentemente utilizadas por apresentarem uma combinação ideal de resistência, produtividade e composição bromatológica adequada às exigências nutricionais dos cavalos (MOREIRA et al., 2021). No entanto, a qualidade dessas pastagens pode ser comprometida pela invasão de plantas menos desejáveis, especialmente do gênero *Urochloa*, cuja capacidade adaptativa e competitiva em solos degradados torna-a uma das principais responsáveis pela degradação de pastagens de *Cynodon* (SILVA;SOUZA, 2020). O comportamento alimentar seletivo dos equinos também contribui para essa dinâmica, uma vez que esses animais preferem consumir as gramíneas mais palatáveis, deixando as áreas com *Urochloa* intocadas, o que favorece sua proliferação (FERREIRA et al., 2022). Essa interação entre hábitos alimentares e invasão de pastagens sublinha a importância de práticas adequadas de manejo, como a rotação de áreas, controle químico ou mecânico de espécies invasoras e

suplementação alimentar, para garantir a longevidade e a produtividade das pastagens destinadas aos equinos.

O controle químico das invasoras do gênero *Urochloa* em pastagens de *Cynodon dactylon* destinadas à alimentação de equinos tem sido usado de forma recorrente, especialmente devido à alta competitividade dessas gramíneas invasoras em relação às espécies desejadas. Entre os herbicidas utilizados, o MSMA (metanoarsenato monossódico) tem se destacado como uma alternativa eficiente na eliminação seletiva de *Urochloa* (SOUZA et al., 2020). Apesar de sua eficácia comprovada no manejo de plantas daninhas em pastagens, esse herbicida não possui indicação no rótulo para uso em pastagens destinadas a equinos, sendo sua aplicação uma prática *off-label* (SILVA; CAMPOS, 2021).

O MSMA é um composto organoarsênico que, além de sua ação herbicida, apresenta riscos ambientais significativos, incluindo a contaminação do solo e das plantas tratadas com resíduos de arsênio. Estudos apontam que o uso contínuo desse produto pode levar ao acúmulo de arsênio em áreas agrícolas, com potencial impacto na saúde animal e humana, bem como na qualidade ambiental das áreas tratadas (FREITAS et al., 2019). O manejo adequado do MSMA requer cuidados, como a avaliação da real necessidade de uso, a observância das doses recomendadas para culturas similares e o monitoramento contínuo de possíveis resíduos nos pastos e nos animais expostos. Adicionalmente, a busca por alternativas menos impactantes, como o manejo integrado de pastagens e o uso de controle mecânico, deve ser incentivada para minimizar os riscos associados ao uso de herbicidas organoarsênicos.

O acúmulo de arsênio em áreas de pastagens tratadas com herbicidas organoarsênicos, como o MSMA, representa uma preocupação significativa para a saúde ambiental e animal. Estudos demonstram que o arsênio pode se acumular no solo e ser absorvido pelas plantas, levando à contaminação das pastagens e, conseqüentemente, ao consumo indireto por equinos que se alimentam dessas áreas (GONZÁLEZ et al., 2020). Esse elemento químico é reconhecidamente tóxico, podendo causar efeitos adversos significativos em equinos, como distúrbios gastrointestinais, anemia, problemas hepáticos e renais, além de interferir na *performance* atlética e reprodutiva dos animais (SMITH et al., 2018). A bioacumulação de arsênio nos tecidos animais é outro risco potencial, especialmente considerando a longevidade dos equinos e sua exposição prolongada a pastagens contaminadas. Embora a toxicidade dependa da concentração ingerida e do tempo de exposição, é essencial implementar estratégias de manejo que minimizem o uso de produtos contendo arsênio e monitorar periodicamente os

níveis de contaminação no solo, nas plantas e nos próprios animais (MARTINEZ et al., 2021). Tais medidas são indispensáveis para proteger não apenas a saúde dos equinos, mas também a segurança de toda a cadeia produtiva associada à equideocultura.

## **2. HIPOTHESES E OBJETIVOS**

O uso *off-label* do herbicida MSMA (metilarsenato monossódico) para o controle da *Urochloa decumbens* como planta invasora de pastagens formadas por gramíneas do gênero *Cynodon dactylon*, é o responsável pela acumulação de arsênio no ambiente e nos animais que consomem essas pastagens.

### **2.1 HIPÓTESES**

- (i) A aplicação do herbicida MSMA em pastagens resulta em aumento dos teores de arsênio no solo.
- (ii) As plantas forrageiras expostas ao MSMA acumulam arsênio em seus tecidos.
- (iii) Equinos que consomem essas plantas acumulam arsênio em seus organismos.

### **2.2 OBJETIVOS**

#### **2.2.1 Objetivo geral:**

Avaliar o risco de contaminação ambiental e animal decorrente do uso *off-label* do herbicida MSMA em pastagens de *Cynodon dactylon*.

#### **2.2.2 Objetivos específicos:**

- (i) Detectar e quantificar a presença do elemento arsênio no solo, em plantas forrageiras e em tecidos animais (sangue, urina e pelos).
- (ii) Comparar o potencial de acúmulo de arsênio entre dois gêneros de gramíneas (*Urochloa decumbens* e *Cynodon dactylon*).

(iii) Identificar os compartimentos ambientais com maior acúmulo de arsênio (solo, raízes, folhas e colmos das plantas).

(iv) Avaliar a biodisponibilidade do arsênio e sua transferência para animais em pastejo.

### **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1 EQUIDEOCULTURA**

Ao longo da história, diversas espécies de interesse zootécnico foram utilizadas com finalidades como produção de carne, leite, lã e couro. No entanto, os cavalos (*Equus ferus caballus*) ocuparam um papel singular no desenvolvimento das civilizações, adquirindo funções que extrapolam a produção animal tradicional. Inicialmente empregados para tração e transporte, os equinos passaram a ser amplamente utilizados em atividades esportivas, de lazer, no trabalho agropecuário e, mais recentemente, em terapias assistidas (HAUSBERGER et al., 2008).

As primeiras evidências da domesticação de cavalos remontam a aproximadamente 3.500 a.C., na região do atual Cazaquistão, onde foram encontrados utensílios semelhantes a bridões, possivelmente utilizados na condução desses animais, além de vestígios do processamento do leite de égua em cerâmicas (OUTRAM et al., 2009). A linhagem dos cavalos domesticados modernos tem origem na Ásia Central, com registros arqueológicos datados de cerca de 2.200 a.C. Esses animais, devido à sua docilidade e resistência, tornaram-se fundamentais para a mobilidade humana e para o transporte de mercadorias, especialmente a partir da Idade do Bronze, quando passaram a simbolizar status social e poder econômico (LIBRADO et al., 2021).

No contexto brasileiro, os cavalos e muares adquiriram relevância econômica a partir do século XVIII, com o crescimento da demanda por transporte de pessoas e cargas, especialmente nas regiões cafeeiras de Minas Gerais, Rio de Janeiro e São Paulo. As tropas eram formadas principalmente no Rio Grande do Sul e comercializadas em Sorocaba (SP), importante entreposto comercial da época. Estima-se que entre 1825 e 1880, aproximadamente 1.497.901 muares tenham sido negociados na cidade, conforme registros de arrecadação do então denominado “Imposto de Barreira” (KLEIN, 1989).

Nas últimas décadas, a equinocultura nacional expandiu-se significativamente, impulsionada pela valorização dos equinos em diferentes segmentos, como o lazer, o esporte, as atividades produtivas no meio rural e a reabilitação humana. Além disso, os cavalos desempenham papel estratégico na saúde pública, especialmente na produção de soros antiofídicos, essenciais para o tratamento de envenenamentos por serpentes, salvando milhares de vidas humanas e animais (VIEIRA, 2011).

Cabe destacar que, para desempenhar adequadamente suas múltiplas funções, o cavalo necessita de plenas condições de saúde e bem-estar. Fatores como nutrição equilibrada, manejo sanitário adequado, ambiente favorável e prevenção de enfermidades são determinantes para garantir o desempenho zootécnico e funcional desses animais. A saúde equina é, portanto, um pilar essencial não apenas para a produtividade, mas também para o bem-estar animal e para a segurança das pessoas que interagem com eles.

O Brasil ocupa posição de destaque na equinocultura mundial, com o terceiro maior rebanho de equinos do planeta, totalizando mais de 5,8 milhões de animais (IBGE, 2023). A indústria do cavalo movimentou, em 2015, aproximadamente R\$ 16,15 bilhões, gerando cerca de 3,2 milhões de empregos diretos e indiretos (SOUZA LIMA; CINTRA, 2016). No cenário esportivo, os cavalos brasileiros têm conquistado posições de prestígio em competições internacionais, como o hipismo olímpico, provas de laço, adestramento e enduro, revelando a qualidade genética, o aprimoramento técnico e o manejo cada vez mais profissional dos criadores nacionais.

Adicionalmente, destaca-se a função social do cavalo por meio da equoterapia, uma prática terapêutica que utiliza o movimento do cavalo como recurso para promover o desenvolvimento biopsicossocial de pessoas com deficiências ou necessidades especiais. A interação com o animal estimula o equilíbrio, a coordenação motora, a autoestima e a socialização, sendo amplamente utilizada em instituições de saúde, escolas especiais e centros de reabilitação (COULTER, 2014; ADELMAN; THOMPSON, 2017).

Nesse contexto, é imprescindível reconhecer a importância das pastagens no sistema de criação de equinos. As áreas de pasto constituem a base da alimentação dos cavalos criados a campo, fornecendo os nutrientes essenciais para o desenvolvimento e manutenção da saúde dos animais. A qualidade do solo, a escolha das espécies forrageiras e o manejo adequado das pastagens são fatores diretamente relacionados ao desempenho produtivo e ao bem-estar dos equinos. Portanto, compreender a dinâmica das pastagens e os impactos ambientais associados

ao seu uso, como o acúmulo de substâncias tóxicas provenientes de práticas agrícolas, é fundamental para garantir a sustentabilidade da equinocultura brasileira.

### 3.2 PASTAGEM PARA EQUINOS

A nutrição de equinos em áreas de pastagem representa uma alternativa prática, econômica e eficiente, especialmente quando os animais são mantidos em liberdade, com acesso contínuo ao pasto. Esse modelo de alimentação permite não apenas o suprimento das exigências nutricionais básicas, mas também favorece o comportamento natural da espécie. Contudo, o pastejo deve ser conduzido com critério, considerando o risco de ingestão excessiva de carboidratos não estruturais, especialmente os amidos e as frutanas, que podem desencadear distúrbios metabólicos, como laminitite e resistência à insulina (BRANDI; FURTADO, 2009).

A concentração de frutanas nas gramíneas varia conforme fatores fisiológicos e ambientais, sendo geralmente mais elevada em plantas próximas ao estágio de florescimento, durante estações quentes (primavera e verão), e nos horários de maior atividade fotossintética, como o final da tarde (BRANDI; FURTADO, 2009). Essa dinâmica exige atenção quanto ao horário e à intensidade do pastejo para minimizar riscos à saúde dos animais.

Os equinos possuem hábito alimentar seletivo, preferindo, em geral, gramíneas do gênero *Cynodon* spp., e evitando aquelas do gênero *Urochloa* spp., o que pode levar à dominância desta última nas pastagens, em função da menor pressão de pastejo (SANTOS et al., 2007). Dentre as gramíneas tropicais mais utilizadas no Brasil, destacam-se as cultivares híbridas de *Cynodon*, como o Coast-cross-1 (*C. dactylon* × *C. nlemfuensis* var. *nlemfuensis*) e o Tifton 85 (*C. dactylon* × *C. nlemfuensis* var. *robustus*), amplamente adaptadas às principais regiões produtoras de equinos do país (SILVA et al., 2009).

Essas gramíneas são valorizadas por sua alta produção de matéria seca (podendo atingir até 20 toneladas por hectare ao ano), excelente valor nutritivo e boa aceitação pelos equinos. Além disso, toleram bem o pastejo intenso e frequente, o que possibilita maior lotação animal, otimizando o uso da terra, da mão de obra e dos insumos (SILVA et al., 2009).

Apesar das vantagens, a manutenção de pastagens de *Cynodon* spp. requer estratégias de manejo específicas, pois estas gramíneas enfrentam forte competição por recursos com espécies invasoras, especialmente a *Urochloa decumbens* (SANTOS et al., 2007). A seleção eficiente das gramíneas pelo cavalo, aliada ao efeito da compactação do solo causada pela

concentração de peso sobre os cascos, dificulta a regeneração adequada do pasto e favorece o estabelecimento de plantas menos palatáveis e com menor valor nutritivo (BOTT et al., 2013).

A baixa aceitação da *Urochloa decumbens* pelos equinos pode ser atribuída a dois fatores principais. O primeiro está relacionado à sua toxicidade potencial, associada à presença de saponinas fotossensibilizantes que causam lesões cutâneas nas regiões despigmentadas da pele, condição conhecida como fotossensibilização (BARBOSA et al., 2006). O segundo fator envolve os elevados teores de ácido oxálico presentes na planta, que se liga ao cálcio da dieta, formando o complexo insolúvel oxalato de cálcio, responsável por quadros de deficiência mineral, espessamento de ossos chatos e fragilidade óssea (GÊNOVA; PAULINO, 2011).

Sem um manejo adequado, a *Urochloa decumbens* tende a se tornar dominante, reduzindo progressivamente a presença das gramíneas do gênero *Cynodon spp* nas pastagens (SILVA et al., 2009). Nesse cenário, o uso de herbicidas seletivos representa uma estratégia de controle eficiente, promovendo a eliminação seletiva da planta invasora com mínimos impactos à forrageira desejável. O herbicida mais utilizado para esse fim é o MSMA (metil metanoarsenato monossódico), isoladamente ou em associação a outros princípios ativos. A dose mais eficaz consiste na aplicação de 2.880 g.ha<sup>-1</sup> de MSMA (CARVALHO et al., 2005).

Considerando a relevância das pastagens para a nutrição, saúde e desempenho dos equinos, torna-se essencial adotar práticas agronômicas e zootécnicas que assegurem a sustentabilidade desses sistemas. A degradação das pastagens, o avanço de plantas invasoras e o uso inadequado de insumos, como herbicidas, podem comprometer a produtividade e impactar negativamente a saúde animal. Dessa forma, o manejo consciente do pasto é um componente estratégico para a manutenção da equinocultura em alto nível técnico e produtivo.

### 3.3 HERBICIDAS

O mundo experimenta, atualmente, aumentos significativos no uso de agrotóxicos para a tentativa de redução da quantidade de pragas e espécies invasoras que comprometem a produtividade das culturas de interesse (ZHANG, 2018). Agrotóxicos podem ser classificados como substâncias sintetizadas naturalmente ou quimicamente para o controle de pragas (KHALEK et al., 2018) e ainda podem ser classificados de acordo com a categoria de toxicidade e classe de perigo (Figura 1).

Aproximadamente 2 milhões de toneladas de pesticidas são utilizadas anualmente no mundo e 47,5% deste total é representado por herbicidas. O Brasil apresenta o quinto maior consumo de pesticidas do mundo (ALENGEBAWY et al., 2021) e o quarto maior consumo anual em kg.ha<sup>-1</sup> (ZHANG, 2018).

A produção de alimentos em larga escala é um dos maiores desafios da sociedade contemporânea, especialmente diante do crescimento populacional global, da limitação de áreas agricultáveis e das mudanças climáticas. A Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) estima que, para alimentar a população mundial prevista para 2050, será necessário aumentar em aproximadamente 60% a produção atual de alimentos (FAO, 2017). Nesse contexto, os herbicidas desempenham um papel essencial ao permitir o controle eficiente de plantas daninhas, que competem com as culturas por recursos fundamentais como água, luz e nutrientes.

As plantas daninhas podem reduzir drasticamente a produtividade agrícola. Segundo estimativas da Weed Science Society of America (WSSA, 2016), perdas de produtividade devido à interferência de plantas daninhas podem chegar a 34% em culturas como milho e 52% em culturas de soja, na ausência de manejo adequado. O uso de herbicidas, associado a práticas integradas de manejo, é uma das estratégias mais eficazes para mitigar essas perdas e garantir a estabilidade na produção de alimentos.

Herbicidas são compostos químicos ou biológicos utilizados no manejo de plantas daninhas, com o objetivo de interferir em processos fisiológicos essenciais ao crescimento e desenvolvimento de espécies vegetais indesejadas. Esses produtos atuam por meio de diferentes mecanismos de ação, como inibição da fotossíntese, da síntese de aminoácidos ou da divisão celular, podendo ser seletivos — afetando apenas determinados tipos de plantas — ou não seletivos, eliminando a maioria das espécies vegetais (RODRIGUES; ALMEIDA, 2018).

O uso de herbicidas é uma prática consolidada na agricultura moderna, promovendo maior eficiência no controle de plantas competidoras e contribuindo para o aumento da produtividade agrícola, embora o uso indiscriminado possa resultar em impactos ambientais e seleção de biótipos resistentes (SILVA et al., 2020).

Além de contribuir para o aumento da produtividade, os herbicidas também favorecem práticas agrícolas mais sustentáveis. O controle químico reduz a necessidade de operações mecânicas frequentes para o manejo de plantas daninhas, o que, por sua vez, diminui a compactação do solo, a emissão de gases de efeito estufa e o consumo de combustíveis fósseis

(FERNÁNDEZ-CORNEJO et al., 2014). Com o advento de tecnologias como os cultivares geneticamente modificados tolerantes a herbicidas, tornou-se possível adotar o sistema de plantio direto com maior eficiência, promovendo benefícios agrônômicos e ambientais, como maior conservação do solo e da umidade (DERPSCH et al., 2010).

Do ponto de vista social, o aumento da produtividade agrícola proporcionado pelos herbicidas contribui diretamente para a segurança alimentar, especialmente em regiões onde a escassez de alimentos ainda representa um problema crônico. O uso racional e regulamentado desses insumos permite maximizar a produção em áreas já cultivadas, reduzindo a pressão por desmatamento e abertura de novas fronteiras agrícolas, o que é coerente com os princípios do desenvolvimento sustentável (GODFRAY et al., 2010).

O uso de herbicidas deve ser orientado por critérios técnicos e científicos, com base em boas práticas agrícolas e sob regulamentação de órgãos competentes, a fim de minimizar riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Estudos toxicológicos, análises de resíduos e políticas de manejo integrado de plantas daninhas têm evoluído continuamente, garantindo maior segurança e eficiência no uso desses produtos (CARVALHO; VELINI; RODRIGUES-COSTA, 2021).

Assim, os herbicidas, quando utilizados de forma criteriosa e dentro dos parâmetros legais, representam uma ferramenta indispensável para a agricultura moderna, contribuindo significativamente para o aumento da produtividade, a preservação dos recursos naturais e o combate à fome no mundo.

O uso de herbicidas em pastagens tem se mostrado uma ferramenta estratégica no aumento da produtividade da pecuária, especialmente em países tropicais como o Brasil, onde a atividade é fortemente dependente da oferta de forragem de qualidade. O controle eficiente de plantas daninhas em áreas de pastagem é essencial para garantir a sustentabilidade dos sistemas de produção animal, visto que essas plantas competem diretamente com as forrageiras por luz, água, espaço e nutrientes, reduzindo a taxa de cobertura do solo, a produção de massa verde e, conseqüentemente, a capacidade de suporte da pastagem (SILVA et al., 2020).

Estudos apontam que a presença de plantas invasoras pode reduzir em até 80% a produtividade das gramíneas forrageiras, especialmente quando o manejo é deficiente (LOPES; PROCÓPIO; RODRIGUES, 2012). Em sistemas extensivos, o uso de herbicidas representa uma alternativa economicamente viável para o controle dessas espécies, sobretudo pela dificuldade operacional e pelo alto custo associado ao controle mecânico ou manual em grandes áreas (RESENDE et al., 2015).

Além disso, o manejo químico de pastagens permite intervenções seletivas, preservando as espécies forrageiras de interesse e eliminando invasoras de difícil controle, como cipós, arbustos e espécies tóxicas aos animais. Essa seletividade contribui para o restabelecimento da pastagem, melhora a oferta de forragem e possibilita o aumento da lotação animal (ZANINE; SANTOS; FERREIRA, 2011). Em muitos casos, o uso de herbicidas permite a recuperação da área sem a necessidade de replantio ou reforma total da pastagem, resultando em significativa economia para o produtor. Por fim do ponto de vista ambiental, o controle químico, quando realizado com critério técnico, pode contribuir para a conservação do solo e da biodiversidade, pois evita o revolvimento excessivo do solo e reduz o uso de fogo no manejo de pastagens, prática ainda comum em algumas regiões e que traz sérios riscos ambientais (ANDRADE et al., 2017).

Cabe destacar que o uso racional dos herbicidas em pastagens exige conhecimento técnico quanto à escolha do produto, dose, época de aplicação e características das espécies invasoras. A adoção de boas práticas de manejo integrado de plantas daninhas (MIPD), aliada à rotação de produtos e à adoção de estratégias preventivas, é essencial para garantir a eficácia do controle e evitar problemas como a resistência de plantas daninhas (CHRISTOFFOLETI et al., 2008).

### 3.4 USO “OFF LABEL” DE HERBICIDAS

O uso *off label* de defensivos agrícolas (ou seja, fora das indicações expressas na bula e no rótulo aprovados pelos órgãos reguladores) constitui uma prática recorrente em diferentes sistemas produtivos, incluindo o manejo de pastagens. Apesar de, em muitos casos, ser impulsionado pela tentativa de encontrar soluções práticas para desafios agrônômicos específicos, o uso *off label* apresenta implicações técnicas, legais, ambientais e sanitárias que precisam ser profundamente analisadas, especialmente quando se trata de herbicidas com propriedades tóxicas e restrições regulamentares relevantes, como o monometil arsenato monossódico (MSMA).

O MSMA é um herbicida organoarsênico registrado no Brasil para uso em culturas como algodão e cana-de-açúcar, com recomendação específica para o controle de plantas daninhas de folhas largas e gramíneas resistentes (AGROFIT, 2025). No entanto, não há autorização de uso em áreas de pastagem, o que torna sua aplicação nesse contexto uma prática

*off label*. A ausência de recomendação de uso implica que não há estudos oficiais ou avaliações de risco homologadas que sustentem a segurança de sua aplicação em sistemas forrageiros voltados à alimentação animal.

Do ponto de vista toxicológico, o MSMA representa um risco considerável à saúde humana e animal, por ser um composto à base de arsênio, um elemento potencialmente carcinogênico, mutagênico e bioacumulativo (ATSDR, 2007). Embora os organoarsenicais como o MSMA apresentem menor toxicidade aguda em comparação aos compostos inorgânicos de arsênio, sua degradação no ambiente pode levar à formação de espécies arsenicais inorgânicas mais tóxicas, especialmente em solos com condições favoráveis à oxidação e à lixiviação (RAY et al., 2013).

Na pecuária, o uso de MSMA em pastagens representa um risco direto à saúde dos animais, uma vez que não se conhece com precisão o comportamento do composto na planta forrageira, tampouco seus potenciais efeitos sobre a cadeia alimentar. A ingestão de forragens contaminadas pode levar à bioacumulação de arsênio nos tecidos animais, com consequências toxicológicas ainda pouco estudadas, além do risco de contaminação de produtos de origem animal, como leite e carne (HUGHES, 2002).

Do ponto de vista ambiental, o uso indiscriminado e sem respaldo técnico de MSMA em pastagens pode resultar na contaminação do solo e das águas subterrâneas, comprometendo os ecossistemas. Estudos indicam que o As pode permanecer ativo no solo por longos períodos e, sob certas condições, ser mobilizado para o lençol freático, afetando a qualidade da água utilizada para consumo humano e animal (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002).

Outro aspecto preocupante refere-se à manipulação do produto. Como não há recomendação oficial de uso para pastagens, os aplicadores não dispõem de orientações específicas sobre doses, equipamentos, condições ideais de aplicação ou tempo de carência.

Isso aumenta significativamente o risco de erros operacionais, superdosagens, exposição dos trabalhadores rurais, contaminação cruzada e efeitos fitotóxicos indesejáveis sobre a vegetação não alvo (CARVALHO et al., 2021). Além disso, a aplicação de produtos *off label* configura infração legal segundo a legislação brasileira, conforme definido pela Lei nº 7.802/1989, que regula os agrotóxicos no país (BRASIL, 1989).

Portanto, embora o uso *off label* de herbicidas como o MSMA em pastagens possa ser motivado por dificuldades de controle de plantas daninhas específicas, tal prática deve ser fortemente desestimulada. O risco para a saúde humana e animal, a possibilidade de

contaminação ambiental, a ausência de respaldo técnico e legal, e a insegurança quanto à eficácia e seletividade do produto tornam essa conduta incompatível com os princípios de boas práticas agrícolas e de responsabilidade socioambiental. Caso seu uso seja imprescindível todo esforço de mitigação dos efeitos adversos devem ser considerados.

Figura 1 - Classificação toxicológica de agrotóxicos.

CATEGORIA						
	CATEGORIA 1	CATEGORIA 2	CATEGORIA 3	CATEGORIA 4	CATEGORIA 5	NÃO CLASSIFICADO
	EXTREMAMENTE TÓXICO	ALTAMENTE TÓXICO	MODERAMENTE TÓXICO	POUCO TÓXICO	IMPROVÁVEL DE CAUSAR DANO AGUDO	NÃO CLASSIFICADO
PICTOGRAMA					SEM SIMBOLO	SEM SIMBOLO
PALAVRA DE ADVERTÊNCIA	PERIGO	PERIGO	PERIGO	CUIDADO	CUIDADO	SEM ADVERTÊNCIA
CLASSE DE PERIGO						
Oral	Fatal se ingerido	Fatal se ingerido	Tóxico se ingerido	Nocivo se ingerido	Pode ser perigoso se ingerido	
Dérmica	Fatal em contato com a pele	Fatal em contato com a pele	Tóxico em contato com a pele	Nocivo em contato com a pele	Pode ser perigoso em contato com a pele	
Inalatória	Fatal se inalado	Fatal se inalado	Tóxico se inalado	Nocivo se inalado	Pode ser perigoso se inalado	
COR DA FAIXA						
	Vermelho PMS Red 199 C	Vermelho PMS Red 199 C	Amarelo PMS Yellow C	Azul PMS Blue 293 C	Azul PMS Blue 293 C	Verde PMS Green 347 C

Fonte: Adaptado de (ANVISA, 2019).

### 3.5 HERBICIDAS COMO FONTE DE CONTAMINANTES AMBIENTAIS

A aplicação de herbicidas em sistemas agropecuários tem como principal finalidade o controle de plantas daninhas que competem com as espécies de interesse zootécnico por recursos como água, luz e nutrientes. Em sistemas de produção de equinos, a utilização desses produtos, especialmente sobre pastagens, visa preservar a dominância de gramíneas de alta

qualidade nutricional, como o *Cynodon* spp., em detrimento de espécies menos palatáveis e potencialmente tóxicas, como a *Urochloa decumbens*. No entanto, o uso recorrente e, muitas vezes, inadequado de herbicidas pode acarretar sérios impactos ambientais, com potenciais consequências para a saúde animal e humana.

Após sua aplicação, os herbicidas podem sofrer processos de lixiviação, escoamento superficial ou volatilização, atingindo corpos d'água, o solo profundo e até mesmo a atmosfera. A mobilidade do ingrediente ativo depende de diversos fatores, como o tipo de solo, a topografia, o regime de chuvas, a formulação do produto e a técnica de aplicação utilizada. Esses processos ampliam o risco de contaminação ambiental, tornando o herbicida disponível em locais não alvos, afetando a biodiversidade e desequilibrando ecossistemas (SILVA; MENDES; LUCHINI, 2007).

O solo pode atuar como reservatório temporário de resíduos de herbicidas, que, dependendo de sua composição química, podem permanecer ativos por semanas ou até meses. Essa persistência afeta a microbiota edáfica (ou seja, pertencente ao solo), alterando o ciclo de nutrientes, a decomposição da matéria orgânica e a atividade de organismos benéficos, como fungos micorrízicos e bactérias fixadoras de nitrogênio (PEREIRA; CARVALHO, 2014). Em áreas de pastejo direto, esses desequilíbrios podem comprometer a regeneração das gramíneas de interesse, favorecer o avanço de plantas invasoras e, conseqüentemente, prejudicar o desempenho produtivo do sistema.

Além disso, resíduos de herbicidas podem ser absorvidos pelas gramíneas forrageiras, especialmente quando aplicados em doses elevadas ou com frequência inadequada. Ainda que em níveis subletais para as plantas, essas substâncias podem se acumular nos tecidos vegetais, tornando-se acessíveis aos animais por meio da ingestão da forragem contaminada. Tal bioacumulação pode representar um risco à saúde dos equinos, sobretudo em sistemas extensivos, onde o consumo direto do pasto é a principal via de alimentação (DUKE; POWLES, 2008).

Particular atenção deve ser dada a herbicidas contendo As em sua composição, como o MSMA, amplamente utilizado no controle de *Urochloa decumbens*. Embora considerado eficaz para o manejo seletivo de gramíneas invasoras, o MSMA pode liberar formas inorgânicas de As no ambiente, que são altamente tóxicas e possuem elevada mobilidade no solo e na água (ABREU et al., 2012). A exposição prolongada a níveis mesmo baixos de As pode comprometer

a saúde de animais e humanos, afetando principalmente o sistema nervoso, hepático, renal e reprodutivo (SMITH et al., 2006).

Na equinocultura, os efeitos da exposição ambiental a resíduos de herbicidas como o MSMA ainda não foram investigados, embora haja indícios preocupantes. O acúmulo de As em tecidos vegetais e sua posterior ingestão pelos animais pode representar um risco à integridade fisiológica dos equinos, afetando o desempenho, a imunidade e até mesmo a fertilidade. Adicionalmente, há riscos associados à contaminação de lençóis freáticos e mananciais superficiais, ampliando os impactos negativos para comunidades rurais, fauna silvestre e ecossistemas aquáticos.

Diante disso, é fundamental que o uso de herbicidas em sistemas de produção animal, especialmente aqueles voltados à criação de equinos, seja conduzido com base em critérios técnicos, respeitando doses recomendadas, épocas de aplicação e períodos de carência. A adoção de práticas complementares de manejo, como a rotação de pastagens, o controle mecânico de invasoras e o monitoramento da qualidade ambiental, pode contribuir para reduzir a dependência de defensivos químicos, promovendo uma produção mais sustentável e segura para os animais, o ambiente e as futuras gerações.

### 3.6 MSMA

O MSMA (Metano Arsenato Ácido Monossódico ou Metil Arsenato Monossódico) é um herbicida pós-emergente, inodoro e incolor, pertencente à classe dos compostos organoarsênicos. Apresenta ação de contato e translocação, sendo classificado, em geral, como medianamente tóxico (classe toxicológica III). De acordo com a monografia técnica da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o MSMA pertence ao grupo químico dos organoarsênicos e possui o número CAS 2163-80-6 (ANVISA, 2024).

Informações complementares são encontradas na Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) do herbicida Volcane®, que descreve o MSMA como um herbicida não seletivo, não sistêmico, pós-emergente e pertencente ao grupo químico dos organoarsênicos (APROVAR AGROPECUÁRIA, 2017). No entanto, a classificação toxicológica pode variar de acordo com o produto comercial. Por exemplo, o herbicida Volcane® é classificado como Classe II – Altamente Tóxico, enquanto o produto Ancosar® 720 é enquadrado como Classe III – Medianamente Tóxico (APROVAR AGROPECUÁRIA,

2017; TERRAVERDE, 2020). Dessa forma, recomenda-se a verificação da classificação toxicológica específica no rótulo e na ficha técnica de cada produto que contenha MSMA.

O MSMA é o único herbicida registrado no Brasil pertencente ao Grupo Z (Mecanismo de ação desconhecido). Sugere-se que este herbicida atue destruindo a membrana celular da planta alvo pelo fato de haver rápido dessecação da planta susceptível. Outra suspeita é que atue no impedimento de formação do ATP. Porém estas evidências são insuficientes para propor um mecanismo de ação (OLIVEIRA JR, 2011).

Este produto é indicado para o controle pós emergente das monocotiledôneas e dicotiledôneas, sendo liberado para as culturas da cana-de-açúcar, algodão, café e citrus no Brasil conforme Anvisa (2003). Embora não haja recomendação de uso em pastagens, é comumente utilizado para controle de *Urochloa decumbens* L. em pastagens de *Cynodon dactylon* no Brasil devido a sua seletividade (CARVALHO et al., 2005).

O As começou a ser usado na agricultura dos Estados Unidos como herbicida a partir da metade do século XIX sob a forma de arsenito de cálcio (CHAIN, 2003). O MSMA começou a ser comercializado nos EUA na década de 1950 e até o ano 2000, 96 % dos campos de golfe da Flórida (EUA) utilizavam aplicações de MSMA para combater plantas invasoras (CHEN et al; 2008). O MSMA é o único herbicida entre os organo-arsênicos aprovado para uso nos USA para uso em fazendas de produção de grama de jardim, culturas de algodão, campos de golfe e laterais de rodovias, porém, ainda proibido em culturas alimentícias (EPA, 2023). No Canadá, o MSMA é utilizado como inseticida para controlar besouros do gênero *Dendroctonus spp*, considerado como uma praga florestal para pinheiros e abetos (DOST, 1995).

O uso do MSMA em gramados provoca um aumento significativo nas concentrações de As no solo e na vegetação acima do solo (MAHONEY et al. 2015). Após a aplicação de MSMA 3 a 10% do As aplicado pode ser recuperado das folhas das plantas e 47 a 98% do solo, sendo que uma pequena parte do arsênio pode ser volatilizada na forma de trimetilarsina (MATTERSON et al., 2014). O metano arsenato monossódico é um sal do monometilarsônico (MMA). Em solução aquosa, ele se dissocia em MMA e íons de sódio (+ Na). Assim, o MMA é o componente ativo do herbicida MSMA (USEPA, 2006).

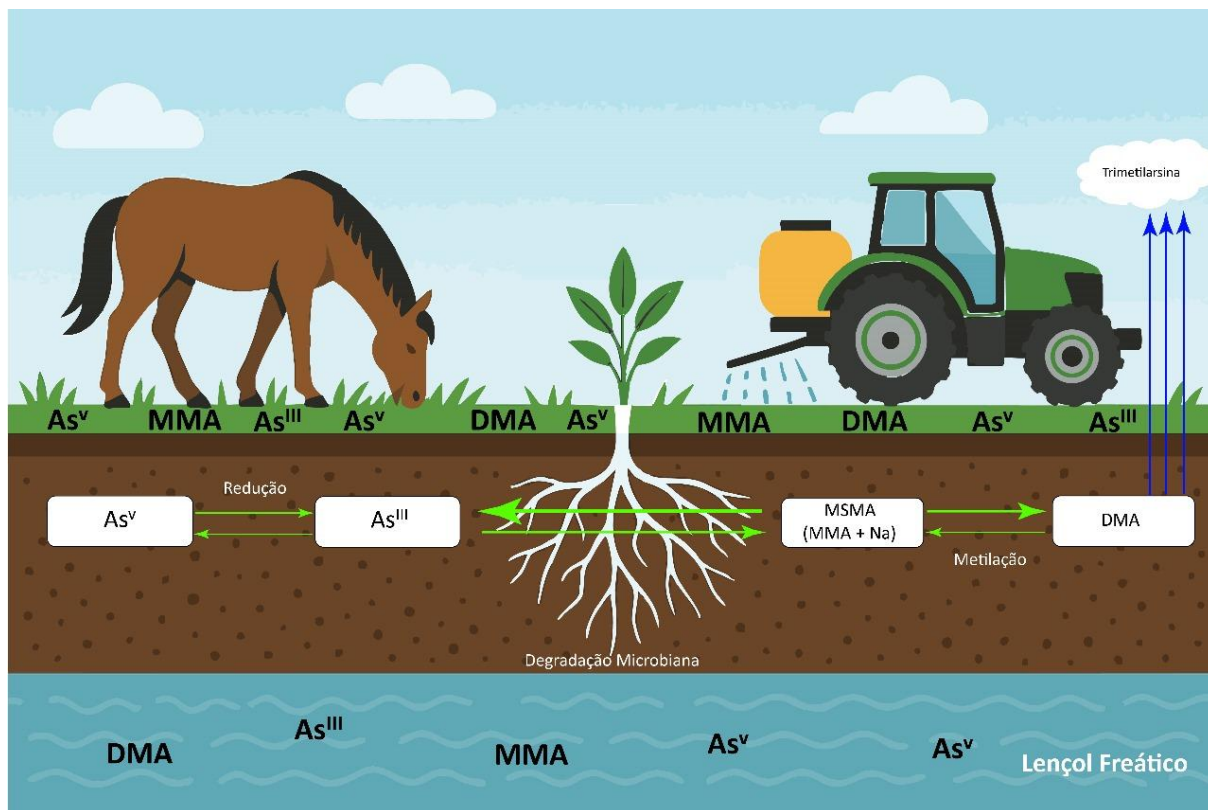
A especiação do As em níveis tóxicos nas áreas com *Cynodon dactylon* e a aplicação de MSMA pode ser verificada nas formas de arsenato ( $As^{VI}$ ), arsenito ( $As^{III}$ ), ácido monometilarsênico (MMA) e ácido dimetilarsínico (DMA) (FENG, et al., 2005). Os fatores que afetam a especiação do As ainda não estão bem elucidados, contudo, incluem a textura do solo,

conteúdo metal-óxido, presença da matéria orgânica no solo, umidade, profundidade do lençol freático e potencial redox do solo. Cada um destes fatores pode ser modificado de acordo com o tipo de cultura e manejo do solo (MATTERSON et al., 2014; GANNON, 2016).

A quebra das moléculas de MSMA é associada à atividade microbiana no solo, onde actinomicetes, bactérias e fungos degradam o MSMA em CO<sub>2</sub> e arsenato por metilação oxidativa (DIEKENS E HILTOLD, 1967; VON ENDT et al., 1968; AKKARI et al., 1986; MATTESON et al., 2014). O As na forma de MMA transcola-se para as plantas por transportadores de fosfato (CAO & MA, 2004; RAAB et al., 2008; NACHMAN et al., 2012), enquanto o DMA é absorvido pela célula através das aquaporinas, proteínas presentes na superfície da membrana celular (LI et al., 2009).

No sistema planta-solo-lençol freático (Figura 2), o MMA pode ser detectado no solo após a aplicação do MSMA, já que a ocorre a dissociação imediata quando diluído em água (MSMA ↔ Na + MMA) (ELDAN; MASUE-SLOWEY, 2024). Sua transformação ocorre de forma quase imediata pela metilação mediada por microrganismos e se transforma em DMA. Caso o DMA sofra acréscimo de mais um radical metil, também por ação de microrganismos, se transforma em trimetilarsina, um composto volátil (FENG et al., 2005).

Figura 2 – Ciclo e especiação do Arsênio no sistema planta-solo-lençol freático após a pulverização de MSMA.



Fonte: Adaptado de FENG et al., (2005).

$As^v$  (arsenato),  $As^{III}$  (arsenito), MSMA (MMA= ácido monometil arsênato + Na) e DMA (ácido dimetilarsínico)

### 3.7 ARSÊNIO

O arsênio (As) é um elemento químico pertencente ao grupo dos semimetais, com número atômico 33 e massa atômica de aproximadamente 74,92 u. Embora amplamente conhecido por sua toxicidade, o As tem desempenhado um papel notável na história da ciência, da medicina, da agricultura e até mesmo da política. Sua versatilidade química, ampla distribuição natural e múltiplas formas de ocorrência tornam-no um elemento de grande interesse nos campos da toxicologia ambiental, geociências e saúde pública.

A história do arsênio remonta à antiguidade. Embora o elemento em si só tenha sido identificado como substância química distinta no século XIII pelo alquimista Albertus Magnus, seus compostos já eram utilizados desde 2.000 a.C., especialmente na forma de minerais como oropimente ( $As_2S_3$ ) e realgar ( $As_4S_4$ ), amplamente empregados como pigmentos, cosméticos e medicamentos em culturas como a egípcia, chinesa e grega (CULLEN, 2008).

Durante a Idade Média e o Renascimento, compostos arsenicais tornaram-se populares como medicamentos universais, inclusive no tratamento de sífilis e doenças dermatológicas, sendo o trióxido de arsênio ( $As_2O_3$ ) o mais utilizado. Na Europa moderna, o arsênio ganhou infame reputação como “rei dos venenos”, devido à sua eficácia, aparência inofensiva e dificuldade de detecção nos métodos forenses da época. Entre os séculos XVII e XIX, seu uso como agente tóxico em envenenamentos intencionais era notoriamente comum, inclusive em disputas aristocráticas (NRIAGU, 2002).

A partir do século XIX, com o avanço da química, o arsênio passou a ser empregado na agricultura como pesticida, fungicida e herbicida, além de ser utilizado em ligas metálicas, produção de vidro, pigmentos verdes (como o "verde de Paris") e, posteriormente, em aplicações industriais e eletrônicas (GONTIJO;BITTENCOURT, 2005).

O As é um elemento semimetálico, ou metalóide, que apresenta propriedades intermediárias entre metais e não metais. Pode existir em diversos estados de oxidação, sendo os mais comuns o -3, 0, +3 e +5. Essa variedade de estados redox é responsável pela sua alta reatividade e complexidade ambiental. As espécies trivalentes ( $As^{III}$ ) e pentavalentes ( $As^V$ ) são as formas predominantes em sistemas naturais e biológicos, com características distintas em termos de mobilidade, solubilidade e toxicidade (SMITH et al., 2002).

O  $As^{III}$  (arsenito) é geralmente mais tóxico (Tabela 1), mais solúvel em água e menos fortemente adsorvido em partículas de solo do que o  $As^V$  (arsenato). Além disso, existem formas orgânicas do arsênio, como o ácido monometilarsonoso ( $MMA^{III}$ ), ácido monometilararsínico ( $MMA^V$ ), ácido dimetilarsenoso ( $DMA^{III}$ ) e ácido dimetilarsínico ( $DMA^V$ ), além de compostos biologicamente sintetizados, como arsenobetaina e arsenocolina, frequentemente encontrados em organismos marinhos (CULLEN; REIMER, 1989).

O As é amplamente distribuído na crosta terrestre, com concentrações médias em torno de 0,5 a 2,5 mg.kg<sup>-1</sup>. É encontrado principalmente em rochas ígneas e sedimentares, associado a minerais sulfetados como arsenopirita ( $FeAsS$ ), além de estar presente em águas subterrâneas e solos, tanto em formas inorgânicas quanto orgânicas (NRC, 2007; KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Em ambientes naturais, a mobilidade do As é influenciada por variáveis como pH, potencial redox, presença de óxidos de ferro e manganês, matéria orgânica e atividade microbiana. Em águas subterrâneas, especialmente em regiões com sedimentos ricos em ferro, o arsênio pode ser liberado por processos de redução de óxidos férricos, tornando-se

biodisponível e contaminando fontes de abastecimento humano e animal (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002).

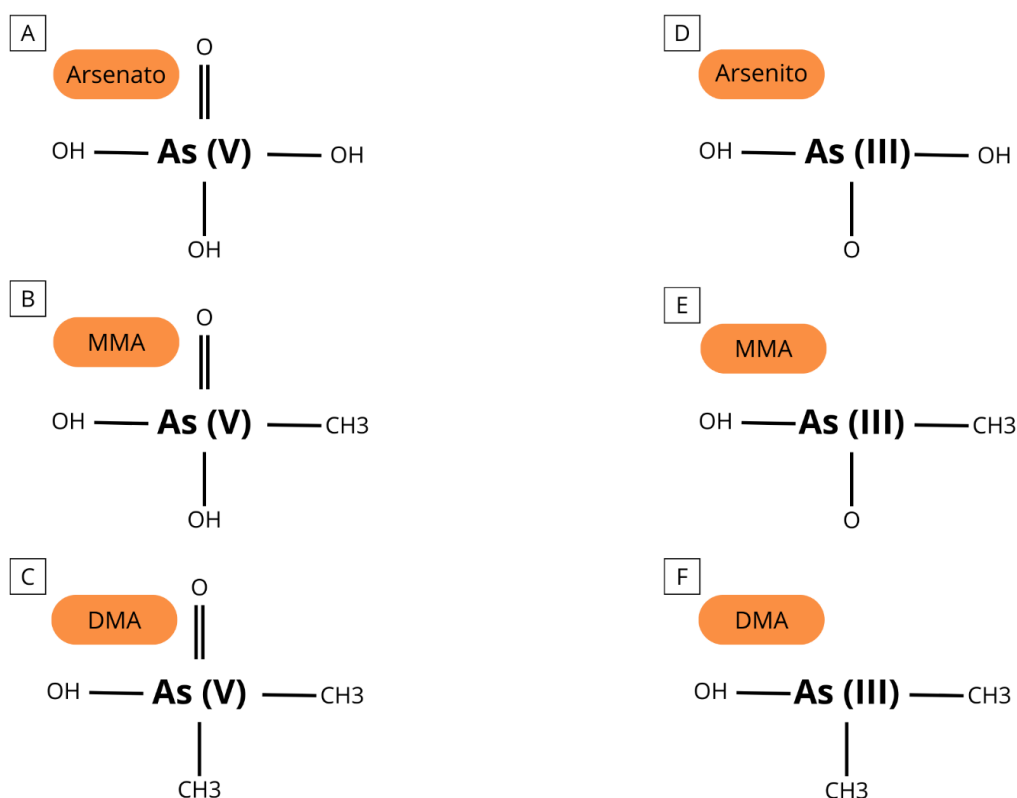
Além disso, o As pode estar presente em alimentos (particularmente em frutos do mar, arroz e vegetais cultivados em solos contaminados) e no ar, como partículas finas associadas à queima de carvão, mineração e fundição de metais. Em áreas agrícolas, seu acúmulo pode ser intensificado pelo uso de compostos arsenicais como pesticidas e herbicidas, incluindo MSMA, cuja aplicação tem sido associada à contaminação de solos e pastagens (ABREU et al., 2012).

A notoriedade do As como veneno histórico se sustenta em sua ação insidiosa sobre o organismo, uma vez que atua de forma lenta, sorrateira e silenciosa sem causar sintomas de imediato. Compostos arsenicais inorgânicos interferem em processos celulares essenciais, como fosforilação oxidativa e metabolismo de tióis, provocando efeitos sistêmicos que podem resultar em falência multiorgânica. A ingestão crônica de As em baixas doses está associada a efeitos cumulativos, como câncer de pele, pulmão, fígado e bexiga, além de distúrbios cardiovasculares, neurológicos e hematológicos (ATSDR, 2007).

Nos sistemas naturais, o As atua como contaminante persistente e de difícil remoção, sobretudo quando presente em sua forma trivalente. Sua recalcitrância ambiental e alta toxicidade tornam a exposição uma preocupação global de saúde pública, especialmente em regiões com lençóis freáticos contaminados. Casos emblemáticos de contaminação crônica foram relatados em países como Bangladesh, Índia, China e Argentina, afetando milhões de pessoas (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002).

No contexto da produção animal, a exposição ao As, mesmo em níveis subclínicos, pode comprometer o desempenho produtivo, a saúde reprodutiva e o bem-estar dos animais. A bioacumulação do As em tecidos vegetais utilizados como forragem representa uma rota relevante de exposição, particularmente em equinos mantidos em sistemas extensivos, onde a ingestão direta de pastagens é predominante. Embora os mecanismos de toxicidade e detoxificação em plantas e animais sejam tema de seção específica nesta tese, é importante destacar o papel ambiental e sistêmico do arsênio como agente contaminante de relevância global.

Figura 3 - Diferentes espécies de arsênioas



Fonte: Adaptado do National Institutes of Health (2025)

A – (Arsenato)  $As^{5+}$ ; B – MMA (Ácido Monometilarásínico)  $As^{5+}$ ; C – DMA (Ácido Dimetilarásínico)  $As^{5+}$ ; D – (Arsenito)  $As^{3+}$ ; E - MMA (Monometilarasenoso)  $As^{3+}$ ; F – DMA (Monometilarasenoso)  $As^{3+}$ .

Tabela 1 – Compostos arsênicoas, suas abreviaturas e fórmulas químicas.

Composto	Abreviatura	Fórmula Química
Arsenito	$As^{3+}$ (AsIII)	$AsO_3^{3-}$
Arsenato	$As^{5+}$ (AsV)	$AsO_4^{3-}$
Ácido monometilarasenoso	MMAIII	$CH_3As(OH)_2$
Ácido monometilarásínico	MMAV	$CH_3AsO(OH)_2$
Ácido dimetilarasenoso	DMAIII	$(CH_3)_2AsOH$
Ácido dimetilarásínico	DMAV	$(CH_3)_2AsO(OH)$
Arsenocolina	AsC	$(CH_3)_2AsCH_2CH_2OH$
Arsenobetaina	AsB	$(CH_3)_2AsCH_2COO^-$

Fonte: Adaptado de ANTONIETTO (2006)

### 3.7.1 Toxicidade do arsênio em animais

A toxicidade do arsênio (As) em organismos animais está intimamente relacionada à sua forma química (orgânica ou inorgânica) e ao estado de oxidação em que se apresenta. As formas inorgânicas trivalente ( $\text{As}^{3+}$ , arsenito) e pentavalente ( $\text{As}^{5+}$ , arsenato) são as mais estudadas e, geralmente, apresentam maior toxicidade do que as formas orgânicas. Entre estas, o arsenito ( $\text{As}^{3+}$ ) é considerado mais tóxico, pois possui maior reatividade com componentes celulares essenciais (HUGHES, 2002).

A Tabela 2 apresenta os valores de dose letal média ( $\text{DL}_{50}$ ) de diferentes compostos arsenicais em animais de laboratório, demonstrando a variabilidade da toxicidade de acordo com a espécie, a via de exposição e a forma química do composto.

Tabela 2 - Toxicidade aguda do arsênio em animais de laboratório.

Agente	Espécie	Exposição	$\text{DL}_{50}$ (mg As·kg <sup>-1</sup> )
Trióxido de arsênio	Camundongo	Oral	26
Trióxido de arsênio	Rato	Oral	15
Arsenito	Camundongo	Intramuscular	8
Arsenito	Hamster	Intraperitoneal	8
Arsenato	Camundongo	Intramuscular	22
MMA <sup>III</sup>	Hamster	Intraperitoneal	2
MMA <sup>V</sup>	Camundongo	Oral	916
DMA <sup>V</sup>	Camundongo	Oral	648
Arsenobetaina	Camundongo	Oral	4260

Fonte: Adaptado de HUGHES (2002).

MMA<sup>III</sup>: ácido monometilarsenoso; MMA<sup>V</sup>: ácido monometilarsínico; DMA<sup>V</sup>: ácido dimetilarsínico; IM: intramuscular; IP: intraperitoneal.

A absorção do As ocorre primariamente no trato gastrointestinal, sendo que a forma pentavalente (arsenato) tende a ser absorvida mais rapidamente do que a trivalente (arsenito). Após a absorção, os arsenicais são distribuídos amplamente pelos tecidos do organismo, com maior acúmulo em órgãos como fígado, rins, pulmões e baço (GUPTA, 2007).

A toxicidade do As está relacionada à sua capacidade de interferir em processos metabólicos essenciais. Arsenicais trivalentes se ligam com alta afinidade a grupos sulfidrilas (-SH) de enzimas mitocondriais, inibindo a respiração celular e comprometendo a produção de ATP. Além disso, o arsênio pentavalente pode substituir grupos fosfato em moléculas

biológicas, formando compostos como glicose-6-arsenato e 6-arsenogluconato, que interferem na ação da enzima glicose-6-fosfato desidrogenase, bloqueando vias como a glicólise e a via das pentoses fosfato (CRANE; LIPMANN, 1953; APOSHIAN, 1989).

Estudos demonstraram que a exposição ao arsenato leva à inibição significativa da síntese de ATP. Delnomedieu et al. (1944) e Winski & Carter (1988) observaram a redução da fosforilação oxidativa em hemácias humanas e em coelhos após exposição a concentrações entre 0,01 e 10 mM de arsenato, reforçando os mecanismos bioquímicos descritos anteriormente.

O arsenito ( $As^{3+}$ ), por sua vez, inibe o complexo enzimático piruvato desidrogenase (PDH), comprometendo a conversão do piruvato em acetil-CoA — etapa essencial para o ciclo do ácido cítrico e, por conseguinte, para gliconeogênese e produção energética celular. Isso acarreta queda na produção de ATP e distúrbios no metabolismo energético dos tecidos (BORGES, 2014). O  $As^{3+}$  também reage com grupos tióis da glutathiona (GSH), reduzindo sua disponibilidade intracelular. A glutathiona é um antioxidante essencial na neutralização de radicais livres e na proteção da integridade das membranas celulares (SHILA et al., 2004).

Outro aspecto relevante é o transporte do  $As^{3+}$  pelas membranas celulares. Estudos demonstram que esse composto utiliza canais de aquaporinas (AQP), principalmente AQP7 e AQP9, para transitar entre os compartimentos celulares e o meio extracelular (MUKHOPADHYAY et al., 2014). A AQP7 atua no transporte de glicerol do tecido adiposo para a corrente sanguínea, enquanto a AQP9 facilita a entrada de glicerol e arsenito nos hepatócitos durante a gliconeogênese (LEBECK, 2014). Após entrar nas células hepáticas, o arsenito pode ser metilado, formando o metilarsenito ( $MMA^{III}$ ), um metabólito altamente tóxico que pode circular pelo organismo e atingir órgãos como cérebro, rins e coração (LIU et al., 2006a; 2006b).

Esses mecanismos explicam a ampla gama de efeitos sistêmicos causados pela exposição ao As em animais, incluindo alterações hematológicas, hepáticas, renais, neurológicas e reprodutivas. A gravidade dos efeitos depende da dose, da duração da exposição, da forma química e da espécie animal exposta.

### **3.7.2 Toxicidade aguda em espécies de interesse zootécnico**

A presença de As no ambiente representa uma preocupação significativa para a saúde animal, especialmente em sistemas de produção zootécnica. O uso de herbicidas arsenicais pode

ser uma importante forma de contaminação não criminosa dos animais. A seguir alguns relatos de intoxicação pelo As.

Pfeifer (2019) reportou um episódio de diarreia severa em novilhas (*Bos taurus*) no Estado do Texas (EUA) após terem acesso a pastagem de *Cynodon dactylon* com histórico de pulverização com MSMA para controle de plantas invasoras. A aplicação do herbicida se deu 10 dias antes do ocorrido. Os achados clínicos observados nos animais foram teores de ureia plasmática de 61 mg/dl (limites de normalidade entre 10-25 mg.kg<sup>-1</sup>), creatinina plasmática de 3,3 mg/dl (limites de normalidade 0,5 -1,7) e a concentração plasmática de arsênio foi de 0,72 mcg/ml ou 7,2 mg/l, um valor significativamente superior ao limite considerado normal, que é inferior a de 0,08 microgramas/ml. Valores maiores que 0,17 microgramas ou 0,71 miligramas/Litro são indicativos de toxicidade.

No Brasil, um caso de intoxicação por MSMA em bovinos de leite (*Bos taurus*) foi relatado em Avaré-SP. Os indivíduos acessaram, acidentalmente, uma pastagem recém pulverizada com MSMA (há aproximadamente 1 hora) e permaneceram no local por um período de 10 horas. Dos 24 animais expostos 14 foram a óbito (58,33%). 64% das mortes ocorreram em até 6 dias após o contato e o último óbito ocorreu 21 dias após ao evento de contaminação. Em necropsia foram observadas úlceras abomasais e congestão renal, exames histopatológicos revelaram omasite e abomasite necrótica e hemorrágica, e os rins apresentaram necrose tubular. As concentrações de arsênio nos animais com sinais clínicos foram 1,13 ± 0,40, 10,52 ± 2,16 e 76,06 ± 48,37 ppm no sangue, leite e fezes, respectivamente. Em dois dos animais necropsiados foram detectados 25,58 e 23,85 ppm no fígado, 28,71 e 35,94 ppm nos rins, respectivamente. A concentração de As no piquete pulverizado com MSMA foi de 11,58 ppm (DANTAS et al., 2012).

Cinco equinos apresentaram sinais de diarreia aquosa, salivagem excessiva, ataxia, tremores musculares e depressão em Missouri (EUA), após um evento de contaminação com As. Quatro animais foram a óbito 24 horas após a exposição e 1 foi eutanasiado. A necropsia mostrou hiperemia da mucosa gástrica, intestinos preenchidos com material aquoso negro ou esverdeado, ulceração na mucosa cecal e cólon maior. A dosagem de As no fígado de dois dos animais foi de 14 e 11 ppm, e nos rins de 108 ppm. Na pastagem foram encontrados traços de “alimento” de coloração rósea com concentração superior a 3000 ppm de arsênio (PACE et al., 1997).

### 3.7.3 Toxicidade do arsênio em plantas

A presença de As no ambiente representa um sério risco à fisiologia vegetal, interferindo em processos bioquímicos, metabólicos e estruturais fundamentais. Embora o As não seja um elemento essencial às plantas, ele pode ser absorvido do solo por mecanismos de transporte que normalmente se destinam a nutrientes como fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) e silício (Si), devido à semelhança estrutural com o arsenato ( $\text{As}^{5+}$ ) e o arsenito ( $\text{As}^{3+}$ ), respectivamente (ABEDIN et al., 2002; MA et al., 2008).

As formas mais comuns de As disponíveis no solo são o arsenato ( $\text{As}^{5+}$ ), predominante em ambientes aeróbicos, e o arsenito ( $\text{As}^{3+}$ ), predominante em condições anaeróbicas. O arsenato é absorvido pelas plantas via transportadores de fosfato e, uma vez no interior celular, interfere na bioenergética ao substituir o fosfato inorgânico em reações metabólicas essenciais, como a fosforilação oxidativa e a glicólise, levando à redução da produção de ATP (FINNEGAN; CHEN, 2012). Já o arsenito entra principalmente por canais de aquaporinas (como NIP1;1), e sua toxicidade está associada à forte afinidade com grupos sulfidrila de proteínas, o que causa inibição enzimática, desnaturação de proteínas e desorganização celular (LIU et al., 2009).

Entre os efeitos fisiológicos observados em plantas expostas ao As estão a redução da taxa fotossintética, inibição do crescimento radicular e foliar, clorose, estresse oxidativo, desequilíbrio nutricional e redução da biomassa total (MISHRA et al., 2017). O estresse oxidativo, em particular, resulta do aumento da produção de espécies reativas de oxigênio (ROS), como peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e ânion superóxido ( $\text{O}_2^-$ ), que danificam lipídios de membrana, proteínas e ácidos nucleicos (SHRI et al., 2009).

Nas gramíneas forrageiras tropicais, como as espécies do gênero *Urochloa spp* e o *Cynodon dactylon*, o conhecimento sobre os mecanismos de toxicidade do As ainda é limitado, mas evidências indicam que esses genótipos também sofrem com os efeitos citotóxicos do As. Estudos com *Urochloa decumbens* mostram redução significativa na taxa de crescimento, clorofila total e atividade fotossintética sob exposição a concentrações elevadas de As (GUIMARÃES et al., 2022). Além disso, observou-se inibição no alongamento radicular e aumento de peroxidação lipídica, indicando que o estresse oxidativo é um dos principais mecanismos de dano celular nessas plantas (SINGH et al., 2005). Já em *Cynodon dactylon*, uma gramínea amplamente utilizada em pastagens e gramados, estudos apontam que a exposição ao

arsenato e ao arsenito resulta em acúmulo significativo de As nas raízes, com baixa translocação para a parte aérea (TANG; YOUNG; HONG, 2002). Apesar disso, os danos fisiológicos são notáveis, incluindo redução na biomassa, alteração no conteúdo de pigmentos fotossintéticos, inibição da atividade de enzimas antioxidantes como a superóxido dismutase e catalase, além da alteração da permeabilidade da membrana plasmática.

A tolerância ao arsênio em algumas espécies vegetais está associada à capacidade de sequestrar o As em vacúolos ou de promover sua complexação com compostos tiolados como fitoquelatinas e glutathione (ZHANG et al., 2018). No entanto, em forrageiras tropicais utilizadas para pastejo, essa capacidade é limitada, e o acúmulo de arsênio pode representar um risco adicional à saúde animal e à cadeia alimentar.

Dessa forma, a exposição de forrageiras ao As, seja por meio da aplicação de herbicidas organoarsenicais como o MSMA ou por contaminação do solo, compromete não apenas a produtividade das pastagens, mas também a segurança do sistema produtivo como um todo. A avaliação da fitotoxicidade e do acúmulo residual de As nessas espécies é, portanto, essencial para o manejo seguro das áreas de pastagem.

### **3.7.4 Mecanismos de detoxicação e excreção do arsênio em organismos animais**

A detoxificação e excreção do As em organismos animais são processos complexos que envolvem transformações bioquímicas em múltiplos órgãos, com o objetivo de reduzir a toxicidade do elemento e facilitar sua eliminação. As principais formas absorvidas pelo organismo são o arsenito ( $As^{3+}$ ) e o arsenato ( $As^{5+}$ ), que após a absorção pelo trato gastrointestinal, são distribuídas amplamente pelo corpo por meio da circulação sistêmica, acumulando-se principalmente no fígado, rins, pele, pulmões e trato gastrointestinal (HUGHES, 2002; GUPTA, 2007).

#### **3.7.4.1 Biotransformação hepática: metilação do arsênio**

O principal mecanismo de detoxificação do As em animais ocorre no fígado, por meio de um processo de biotransformação enzimática conhecida como metilação sequencial, que converte o As inorgânico em formas orgânicas menos tóxicas e mais hidrossolúveis

(APOSHIAN, 1997). Essa metilação é mediada principalmente pela enzima arsenito metiltransferase (AS3MT), que utiliza a S-adenosilmetionina (SAM) como doador de grupos metila, e a glutathiona (GSH) como agente redutor.

O processo ocorre em duas etapas principais:

Metilação do arsenito ( $As^{3+}$ ) a  $MMA^{III}$  (ácido monometilarsenoso)

Metilação do  $MMA^{III}$  a  $DMA^V$  (ácido dimetilarsínico)

Embora essas formas metiladas (principalmente  $DMA^V$ ) sejam geralmente consideradas menos tóxicas que os compostos inorgânicos, estudos indicam que o intermediário  $MMA^{III}$  pode apresentar toxicidade ainda maior que o arsenito, especialmente por sua capacidade de interferir em processos celulares como a mitocôndria e o sistema antioxidante (STYBLO et al., 2002; VYAS; GARG, 2018).

#### **3.7.4.2 Sistema antioxidante e conjugação**

Durante a biotransformação, o As interage com o sistema antioxidante celular, especialmente a glutathiona (GSH), que desempenha função essencial tanto na proteção contra o estresse oxidativo quanto na conjugação e transporte dos metabólitos de arsênio (SHILA et al., 2004). A ligação de arsenicais trivalentes a grupos sulfidrila da GSH e de outras proteínas intracelulares contribui para a sua neutralização e subsequente excreção.

Além disso, a síntese de metalotioneínas em resposta à exposição ao As contribui para a formação de complexos arsenicais menos tóxicos, que são direcionados para excreção ou armazenamento temporário (HALL et al., 2012).

#### **3.7.4.3 Excreção renal e biliar**

A principal via de eliminação do As no organismo animal é a excreção renal, tanto na forma de arsenicais inorgânicos quanto nas formas metiladas ( $MMA$  e  $DMA$ ) (VALENZUELA et al., 2009). O processo ocorre nos túbulos renais proximais, onde transportadores específicos, como os MRP (Multidrug Resistance-associated Proteins) e OAT (Organic Anion

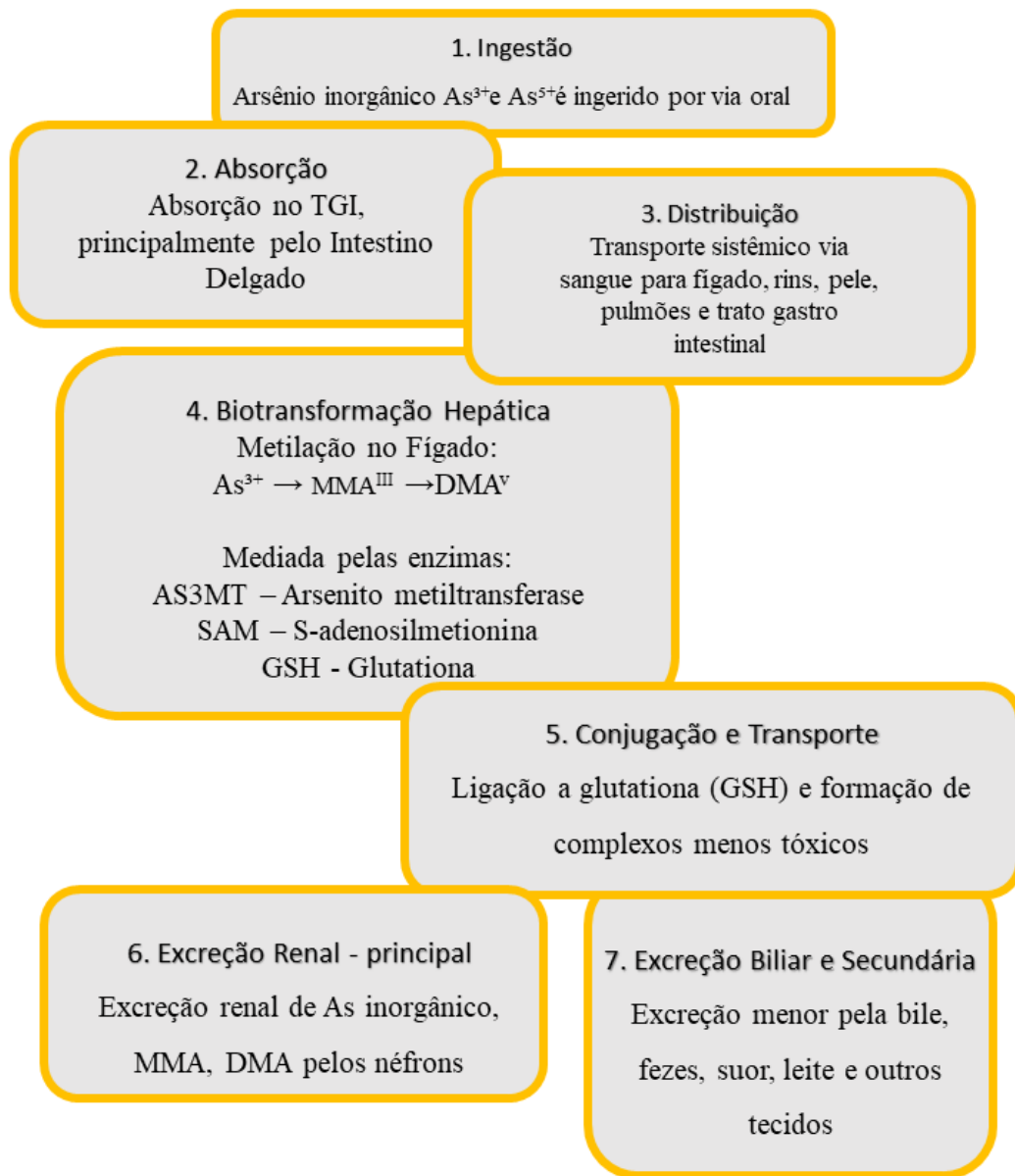
Transporters), atuam no transporte ativo dos conjugados arsenicais para o filtrado urinário (CHEN et al., 2005).

Uma fração menor do As é excretada pela bile e eliminada pelas fezes, especialmente quando se encontra ligada a compostos de alto peso molecular ou quando sofre reabsorção intestinal seguida de excreção hepatobiliar (DHAKA et al., 2021).

#### **3.7.4.4 Distribuição e excreção em outros tecidos**

Além do fígado e rins, tecidos como pele, pulmões, trato gastrointestinal e glândulas salivares também participam da excreção secundária do arsênio. O As pode ser eliminado em pequenas quantidades pelo suor, leite, cabelo e secreções respiratórias, dependendo da forma química e da duração da exposição (HUGHES, 2002; GUPTA, 2007). Em intoxicações crônicas, o arsênio tende a se acumular em queratina de pelos e unhas, sendo esses tecidos comumente utilizados para biomonitoramento da exposição.

Figura 4 – Fluxograma do metabolismo do arsênio no organismo animal desde a ingestão até a excreção



Fonte: próprio autor.  $As^{3+}$ (Arsenito);  $As^{5+}$ (Arsenato); TGI (Tratogastrointestinal);  $MMA^{III}$ (Monometilarsenoso);  $DMA^V$  (Dimetilarsinico).

### 3.7.5 Mecanismos de detoxificação e exsudação do arsênio no organismo vegetal

As plantas possuem mecanismos fisiológicos e bioquímicos complexos para lidar com a presença de As no ambiente, visando reduzir sua toxicidade e preservar as funções celulares essenciais. Esses mecanismos de detoxificação e exsudação variam de acordo com a espécie

vegetal, o tipo de arsênio disponível (arsenato –  $\text{As}^{5+}$  ou arsenito –  $\text{As}^{3+}$ ), e as condições ambientais. Em geral, a planta adota estratégias de limitação de entrada, sequestro intracelular, biotransformação e exportação do As para o exterior celular ou para tecidos menos sensíveis (FINNEGAN; CHEN, 2012).

### **3.7.5.1 Limitação da absorção**

A primeira linha de defesa da planta contra o As ocorre na raiz, onde mecanismos de competição iônica tentam inibir a absorção de As, principalmente do arsenato, que é estruturalmente semelhante ao fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). A presença de fosfato em níveis adequados no solo reduz significativamente a captação de arsenato pelas proteínas transportadoras de fosfato da membrana plasmática (ABEDIN et al., 2002). Da mesma forma, o arsenito é absorvido via aquaporinas da subfamília NIP (Nodulin 26-like Intrinsic Proteins), como a OsNIP2;1 em arroz (*Oryza sativa*), o que permite sua entrada passiva por difusão facilitada (MA et al., 2008).

### **3.7.5.2 Redução e metilação intracelular**

Uma vez no interior das células radiculares, o arsenato pode ser reduzido a arsenito ( $\text{As}^{3+}$ ) por enzimas redutases, como a arsenato redutase (AR), um processo que pode ocorrer no citoplasma ou nas mitocôndrias (DIXIT et al., 2011). A forma reduzida, arsenito, é mais tóxica, e complexa com compostos tiolados, o que viabiliza sua neutralização e compartimentalização.

Algumas plantas possuem a capacidade de metilar o arsênio produzindo formas orgânicas como MMA (ácido monometilarsínico) e DMA (ácido dimetilarsínico). Contudo, essa via é menos comum em plantas do que em animais, sendo mais evidente em gramíneas como arroz (LIU et al., 2011). As formas metiladas são mais móveis e menos reativas, facilitando a translocação e excreção.

### **3.7.5.3 Sequestro e compartimentalização**

Um dos principais mecanismos de detoxificação vegetal é o sequestro do As no vacúolo, que impede sua interação com estruturas citoplasmáticas essenciais. Esse processo é mediado

pela formação de complexos do arsenito com fitoquelatinas (PCs) — pequenos peptídeos ricos em cisteína derivados da glutatona — que atuam como quelantes naturais (ZHANG et al., 2018). O complexo arsenito-PC é então transportado para os vacúolos por proteínas da família ABC (ATP-binding cassette transporters), como a AtABCC1 e AtABCC2, caracterizadas em *Arabidopsis thaliana* (SONG et al., 2010).

#### **3.7.5.4 Exsudação radicular**

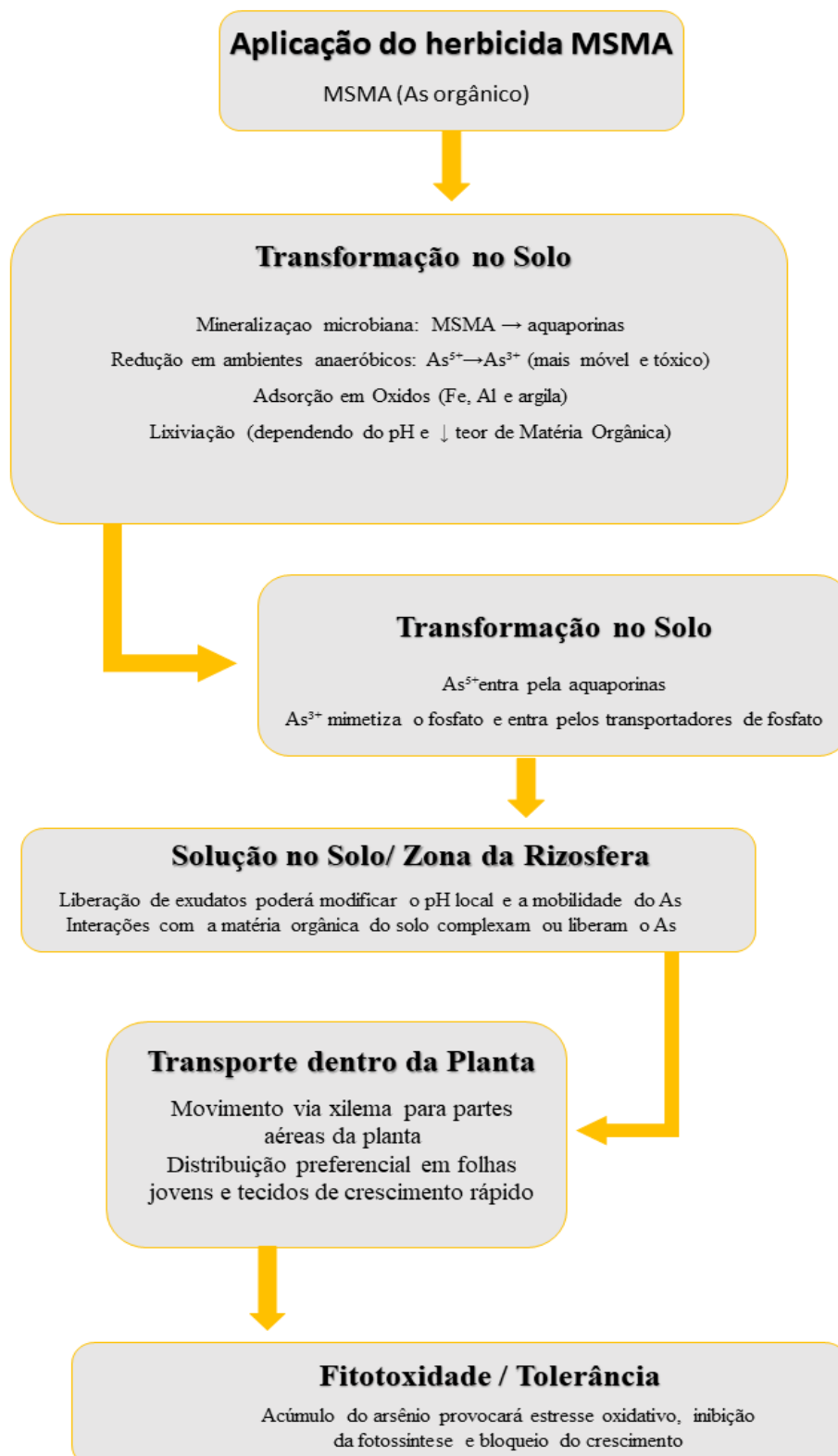
Além do sequestro interno, as plantas podem eliminar o excesso de As diretamente para o ambiente rizosférico por meio da exsudação pelas raízes, especialmente na forma de arsenito. Esse mecanismo é descrito em algumas espécies como *Arabidopsis thaliana* e *Pteris vittata* (uma samambaia hiperacumuladora de As), que possuem capacidade ativa de bombear o arsenito de volta ao solo através de transportadores de efluxo, como os membros da família Aquaporina NIP, além de transportadores da subfamília PIN (LI et al., 2016; ZHANG et al., 2020).

Essa exsudação pode ser interpretada como uma forma de fitodepuração ativa, ajudando a reduzir os níveis intracelulares de As e a proteger as células mais sensíveis, além de influenciar a microbiota rizosférica, que pode auxiliar na imobilização ou transformação do As.

#### **3.7.5.5 Redistribuição e acúmulo em tecidos menos sensíveis**

Em alguns casos, as plantas redirecionam o arsênio absorvido para tecidos menos ativos metabolicamente, como folhas senescentes, bainhas ou estruturas de reserva, onde o impacto fisiológico do acúmulo é menor (MISHRA et al., 2017). Essa redistribuição é uma forma passiva de reduzir a toxicidade nos tecidos jovens e nos meristemas.

Figura 5 – Fluxograma do comportamento do arsênio no solo e planta desde a aplicação até a acumulação no organismo vegetal



## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 ÁREA DE ESTUDO

As análises deste estudo foram desenvolvidas na Universidade Federal de São Carlos, *Campus* Sorocaba, sendo as amostras ambientais e animais coletadas em propriedade rural destinada à criação de equinos no município de Itapetininga, São Paulo, Brasil.

Para a escolha do local foi considerada a disponibilidade de alimento para os cavalos baseados no capim *Cynodon dactylon* cultivar *Coastcross 1* (Coastcross) com infestação pela planta invasora *Urochloa decumbens* (Braquiária). Os piquetes estão localizados na latitude 23° 32' 23" S e longitude 48° 03' 29" W, com altitude de 737 m no local mais alto e 734 m no local mais baixo (Figura 6). O clima do local é classificado como Cfa segundo Köppen e Geiger (KOPPEN, 1901; ALVARES et al., 2013;). A temperatura média anual é de 19,8° C e tem uma pluviosidade média de 1472 mm (CLIMA-DATA, 2023) e o solo é classificado como latossolos vermelho distrófico (ROSSI, 2017).

A área destinada ao experimento era constituída por dois piquetes adjacentes com 25.000 m<sup>2</sup> cada. As duas áreas de pastagem eram cercadas e divididas por cerca de madeira mantendo os grupos de animais seguros e separados (Figura 6). As áreas continham bebedouro automático e saleiro. O terreno é regular e plano não possuindo áreas de erosão ou falhas de formação da pastagem, com a vegetação cobrindo toda a área. O entorno é composto por pastagem para equinos da mesma propriedade.

### 4.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

A aplicação de MSMA foi realizada em um dos piquetes um dia depois da primeira coleta de solo e plantas. Após a pulverização a área de estudo ficou subdividida em área controle e tratamento com MSMA (Figura 6).

Figura 6. Localização geográfica do experimento.



Fonte: Google Earth. Localização da área de experimento – Itapetininga, SP. Sistema – UTM; Zona 235; Base Geográfica – IBGE. Linhas Vermelhas (cercas de divisa das áreas de pastagem); AM (área MSMA); AC (área CONTROLE).

A dose de MSMA utilizada foi de 3600 g/há (CARVALHO et al, 2005). O produto comercial utilizado foi o VOLCANE® (Du Pont do Brasil S.A., Paulínia, São Paulo 4.929/0003-30). VOLCANE® possui 790 gramas de MSMA por litro de produto comercial e para cada 350 litros de água foram adicionados 4,55 litros do herbicida. A aplicação foi feita com pulverizador de barra (JACTO® CONDOR 600) acoplado a um trator. Os bicos de pulverização utilizados foram os do tipo “leque” e que distribuíam 350 litros da calda por hectare. No momento da aplicação a temperatura era de 29° C e a operação teve início às 13:30 h e término 15:00 h. A temperatura máxima no dia da aplicação foi de 29,92°C e ocorreu às 16:30 h. A velocidade do vento não foi aferida. A temperatura média para os 30 dias seguintes foram 28,18 °C. No dia seguinte a aplicação do herbicida houve precipitação de 7,62 mm e a soma da precipitação no período experimental foi de 112,26 mm. O operador do trator possuía experiência comprovada neste tipo de operação e utilizou todos os equipamentos de segurança segundo a NR31 do Ministério do Trabalho (BRASIL, 2025) A aplicação foi realizada uma única vez.

A molécula do MSMA ( $\text{CH}_4\text{AsNaO}_3$ ) possui o peso molecular de 148,94 g/mol e o Arsênio tem peso molecular de 74,92 g/mol, ou seja 40,51 % do peso molecular do MSMA. Sendo assim o piquete “ÁREA MSMA” recebeu 1.458,36 gramas de Arsênio por hectare. A linha do tempo dos eventos experimentais pode ser visualizada na figura 7.

Figura 7- Linha do tempo dos eventos experimentais entre os dias zero (D0) e 55 (D55).



Fonte: Próprio autor. A letra “D” refere-se ao dia e o número que acompanha se refere ao número de dias do experimento. D0 é a data em que o experimento inicia.

### 4.3 FORMAÇÃO DOS LOTES DE ANIMAIS

Dezesseis equinos foram utilizados neste estudo. Oito animais foram colocados para pastorear no piquete pulverizado com herbicida (lote MSMA), sendo 6 fêmeas e 2 machos castrados com idades variando de 3 a 22 anos de idade e pesando de 370 a 550kg. Oito animais foram adicionados ao piquete que não recebeu o herbicida (lote CONTROLE), incluindo 5 fêmeas e 3 machos castrados, com a idade variando de 2 a 18 anos e pesando de 320 a 580 kg.

Os animais receberam diariamente 3 kg de ração comercial em comedouros individuais em um central de manejo. Os animais do lote MSMA entraram nos piquetes 30 dias após a aplicação do herbicida e permaneceram nos piquetes por 26 dias. Os animais do lote

CONTROLE entraram na mesma data na pastagem que não recebeu o herbicida (área CONTROLE).

#### 4.4 COLETA DE AMOSTRAS AMBIENTAIS E ANIMAIS

##### 4.4.1 Solo

Duas áreas de pastagem foram utilizadas no experimento. Cada uma delas possuía áreas aproximada de 25.000 m<sup>2</sup> cada. Uma foi destinada como área CONTROLE, sem aplicação de herbicida, e a outra recebeu o herbicida MSMA, sendo denominada área MSMA (Figura 6). Cada área foi subdividida em nove parcelas de dimensões equivalentes, conforme o plano de amostragem estabelecido. As coletas de solo seguiram os procedimentos descritos por Mattos (1991). As amostragens foram realizadas previamente à aplicação do produto comercial à base de MSMA (D1) e, posteriormente, a cada cinco dias após a introdução dos animais nas áreas experimentais (D30), até o último dia de coleta (D55) (Figura 7).

Em cada ponto de coleta um metro quadrado do terreno foi limpo como auxílio de uma enxada e todo material vegetal que recobre o solo foi removido. Em seguida, uma cova foi feita com dimensões de 30 x 30 x 20 cm de profundidade. Com uma pá de corte uma camada de 5 cm foi retirada do perfil da cova. O conteúdo foi homogeneizado dentro da cova e uma amostra de 500 gramas foi retirado. O conteúdo de 500 gramas foi embalado em saco plástico limpo e identificado com o número da amostra, data e “grupo CONTROLE” ou “grupo TRATADO”.

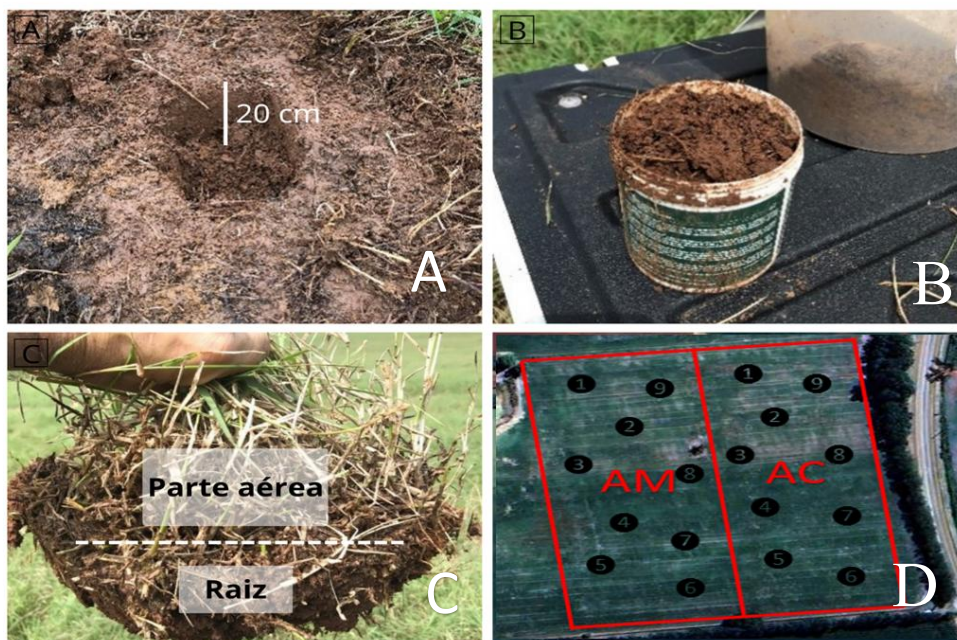
As amostras de solo coletadas em cada amostragem foram encaminhadas ao laboratório de Ações Antropogênicas na Universidade Federal de São Carlos, *Campus* Sorocaba e congeladas a -18 °C em *Freezer*. até o momento do processamento.

##### 4.4.2 Pastagem

As amostras de Coastcross (*C. dactylon* cultivar Coastcross 1) e Braquiária (*U. decumbens*) foram coletadas sempre próximas as áreas de amostragem de solo nos mesmos períodos de amostragem. Com auxílio de um enxadão, touças com um volume de solo de 20 x 20 x 10 cm foram amostradas para coleta de raízes e parte aérea. O plano de amostragem possuía 09 pontos de coleta de cada espécie na “área MSMA”. Ao todo, 18 amostras foram coletadas (nove de *Cynodon dactylon* cultivar Coastcross-1 e nove de *Urochloa decumbens*), lavadas com

água corrente para a retirada de solo presente nas raízes, secas a temperatura ambiente e imediatamente encaminhadas ao laboratório de Ações Antropogênicas na Universidade Federal de São Carlos, Campus Sorocaba.

Figura 8. Sequência de amostragem para amostras ambientais.



Fonte: Próprio autor (A,B e C) e Google Earth (D). Cova para coleta de solo a 20 cm de profundidade (A); Quantidade padronizada de solo (B); Touceira de amostragem de raízes e parte aérea para *U. decumbens* e *C. dactylon* cultivar Coastercross 1 (C); Pontos para coleta das amostras ambientais (D).

#### 4.4.3 Sangue, urina e pelo

Todas as amostras foram coletadas a cada cinco dias entre os dias 27/01/2020 e 21/02/2020. As amostras de sangue foram obtidas por venipunção da veia jugular externa no terço médio do pescoço utilizando aparato composto de tubo plástico a vácuo mais agulha (Agulha para coleta múltipla BD Vacutainer® e tubo plástico seco BD Vacutainer®). As amostras foram identificadas e congeladas até o dia da análise (Figura 9D).

As amostras de urina das fêmeas foram colhidas com sonda uretral flexível (Jorvet® SKU J0090SM). Uma amostra de 10 ml foi armazenada em tubos plásticos seco BD Vacutainer®. Nos machos, a coleta foi realizada em embalagem plástica de boca larga presa a uma alça de madeira quando estes animais foram levados às cocheiras utilizadas por outros

equinos. O volume de 10 ml foi armazenado em tubos plásticos BD Vacutainer®. As amostras foram identificadas pela data e nome dos animais (Figuras 9B e 9C).

O pelo foi coletado com auxílio de lâmina na região da garupa. Amostras de uma área de 5x5 centímetros foram embaladas em envelopes plásticos, identificados e armazenados em temperatura ambiente (Figura 9D). Todas as amostras de animais foram encaminhadas ao Laboratório de Ações Antropogênicas da Universidade Federal de São Carlos, *Campus Sorocaba*, e as amostras de pelo e urina foram congeladas a -18°C até o momento do processamento.

O uso dos animais neste experimento estão de acordo com os preceitos da Lei 11.794 de 8 de outubro de 2008, com o Decreto 6.899 de 15 de julho de 2009, bem como com as normas editadas pelo Conselho Nacional de Controle da Experimentação Animal (CONCEA), e foi APROVADA pela Comissão de Ética no Uso de Animais da Universidade Federal de São Carlos (CEUA/UFSCAR) na reunião de 05/06/2024 protocolada sob o CEUA nº 5503040324 (ID 002047), sob a responsabilidade de Mario Cesar Garcia Duarte- que envolve a produção, manutenção e/ou utilização de animais pertencentes ao filo Chordata, subfilo Vertebrata (exceto o homem), para fins de pesquisa científica ou ensino.

Figura 9 - Imagens do local de coleta.

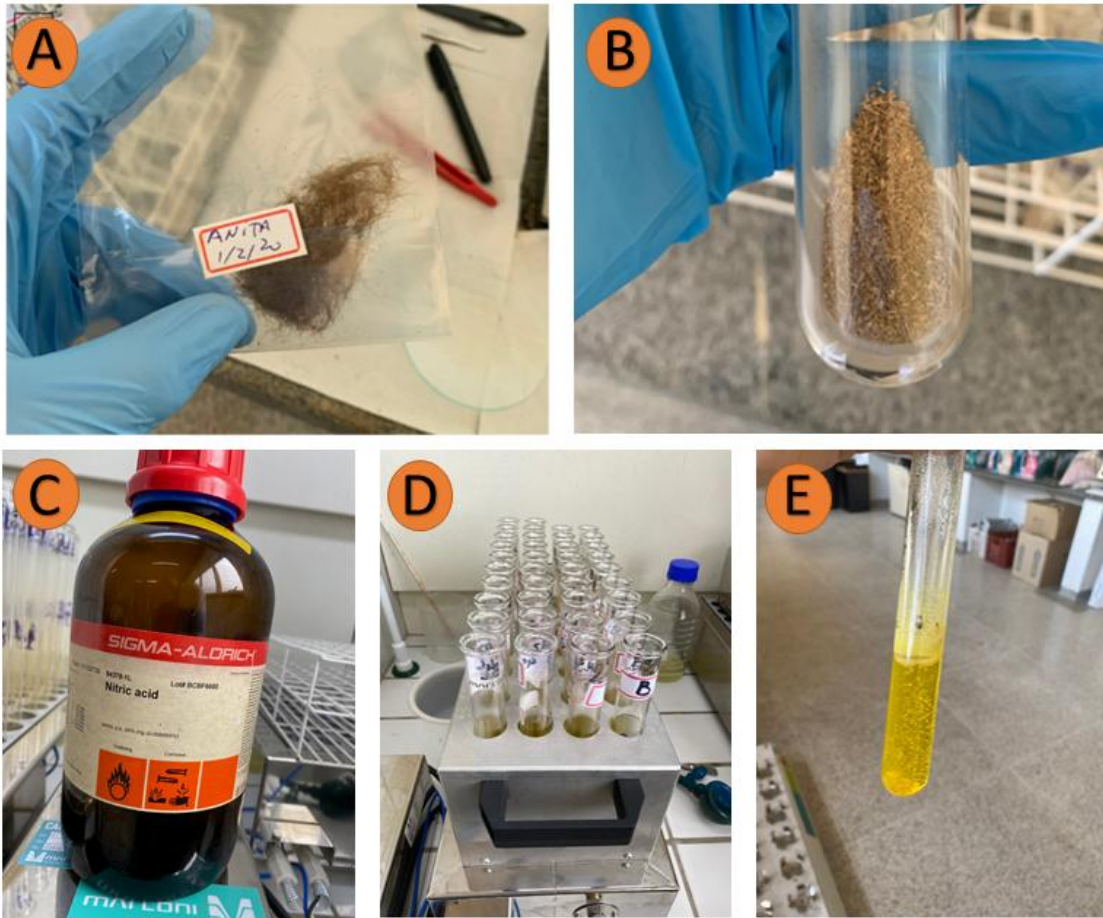


Fonte: Próprio autor. Manejo dos animais (A). Sonda uretral para coleta de urina das éguas (B); Amostras de urina (C); pelo coletado (D).

#### 4.5 PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS

Os procedimentos de tratamentos preliminares aqui descritos são referentes ao preparo e padronização das amostras ambientais e animais (Figura 7).

Figura 10 - Processamento das amostras



Fonte: Próprio autor. Amostra de pelo (A); Pré-tratamento de trituração das amostras de raiz (B); Ácido Nítrico utilizado em uma das etapas do processo de digestão (C); Estante e tubos de digestão no bloco aquecedor (D); Amostra de urina após o processo de digestão (E).

#### 4.5.1 Solo

As amostras foram descongeladas a temperatura ambiente. Amostra. Foram peneiradas em peneira de malha fina e 40 cm<sup>3</sup> acomodados em frascos de alumínio de boca larga e direcionados à estufa de secagem com renovação e circulação de ar forçada Nova Técnica® 220V 81L Ethik (Piracicaba, São Paulo, Brasil) a 65°C para secagem até peso constante objetivando padronização/eliminação das quantidades variáveis de água presente nas amostras (KRUG, 2019). A homogeneização e trituração finais foram realizadas com almofariz e pistilo de porcelana para reduzir a área superficial das partículas de solo e facilitar os processos

subsequentes de digestão e extração (KRUG, 2019). Deste produto, uma alíquota (500 miligramas) foi transferida para tubos de digestão de 25 milímetros de diâmetro com capacidade para 50 mililitros de amostra.

#### **4.5.2 Planta**

As amostras vegetais não passaram por quaisquer procedimentos de limpeza, pois a determinação da absorção de Arsênio pelos animais compreende as frações de substâncias aderidas ao limbo foliar bem como aquelas constituintes da matriz vegetal (KRUG, 2019).

As plantas coletadas de *C. dactylon* cultivar *Coastcross-1* e *U. decumbens* em cada amostragem foram manualmente segregadas em “raiz” e “parte aérea” para o processamento adicional e determinação de As nas respectivas partes. As partes individuais foram secas em estufa de secagem a 105<sup>0</sup> C por 48 horas para evitar a ação degradadora por agentes microbiológicos e para controlar o teor de água presente em quantidades variáveis (MARKERT, 1995). Todas as amostras secas foram mantidas em sacos de papel sob temperatura ambiente até o momento da próxima análise.

As amostras foram então moídas individualmente em processador doméstico Mondial Personal Blender (Barueri, São Paulo, Brasil) com facas para garantir a homogeneidade das amostras e reduzir a área superficial, procedimentos necessários para as etapas posteriores de digestão e extração (KRUG, 2019). Depois disso foram peneiradas em peneira de 710 micrometros. Uma alíquota 500 miligramas foi retirada e transferida para tubos de digestão.

#### **4.5.3 Pelo**

As amostras de pelo foram trituradas e uma alíquota de 500 miligramas foram transferidas para tubos de vidro do digestor.

#### **4.5.4 Sangue**

As amostras de sangue foram descongeladas a temperatura ambiente e uma alíquota de 10 mililitros foi retirada com o uso de uma pipeta graduada e transferida para tubos de vidro do digestor.

#### 4.5.5 *Urina*

As amostras de urina foram descongeladas a temperatura ambiente e uma alíquota 10 mililitros foi retirada com o uso de uma pipeta graduada e transferida para tubos de vidro do digestor.

#### 4.6 PROCEDIMENTO PARA A DIGESTÃO DAS AMOSTRAS

Um sistema de digestão aberto por via úmida com ácidos usados sequencialmente foi utilizado para oxidação dos compostos orgânicos presentes em todas as amostras descritas. A utilização de ácidos minerais oxidantes concentrados para decomposição de materiais orgânicos possibilita que elementos traço de interesse sejam solubilizados para sua posterior quantificação (KRUG, 2019). A decomposição das amostras foi realizada em digestor em bloco de alumínio fundido MA4025 (25x250mm) Marconi® (Piracicaba, São Paulo, Brasil), com capacidade para 40 tubos de ensaio.

A utilização da combinação entre  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HClO}_4$  é frequentemente empregada para decomposição de amostras ambientais (DU LAING; TACK; VERLOO, 2003; MELAKU; DAMS; MOENS, 2005; RASHID et al., 2016). As amostras foram inicialmente oxidadas em  $\text{HNO}_3$  (cinco mililitros) por 24 horas para digestão dos componentes mais facilmente oxidáveis. Após este período de oxidação,  $\text{HCl}$  (cinco mililitros) foi adicionado, ambos com uma pipeta volumétrica em capela de exaustão. Após a adição e estabilização do segundo ácido oxidante (~ uma hora), a temperatura dos blocos foi gradativamente elevada a partir da temperatura ambiente até 120°C.

A conclusão da digestão foi orientada pela formação de fumos marrons de  $\text{NO}_2$  (dióxido de nitrogênio), que indica a decomposição da matéria que poderia reagir com  $\text{HNO}_3$ , e fumos brancos de  $\text{HCl}$  (ácido clorídrico), concomitantes à obtenção de digerido límpido ou levemente amarelado (KRUG, 2019). O tempo total de digestão, contudo, foi diferente para cada tipo de amostra analisada (Tabela 3).

O branco analítico foi determinado pela mistura de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  sem analito (KRUG, 2019). A solução passou por todos os procedimentos acima citados e 2 tubos de branco analítico compunham cada processo de digestão.

Tabela 3 - Tempo médio de digestão observado para cada uma das amostras.

Amostra	Tempo médio em HNO <sub>3</sub> (horas)	Tempo médio em HCl (horas)	Tempo total (horas)
Parte aérea	24	12	36
Raízes	24	12	36
Pelo	24	8	32
Sangue	24	12	36
Urina	24	8	32

Fonte: Próprio autor. Legenda: HNO<sub>3</sub> (Ácido Nítrico) e HCl (Ácido Clorídrico).

As amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e então filtradas em papel filtro Quanty® JP41 18,5 centímetros. O volume da solução final foi ajustado para 100 mililitros em balões volumétricos de capacidade proporcional com a adição de água deionizada (DU LAING; TACK; VERLOO, 2003; RASHID et al., 2016). Todas as soluções finais foram armazenadas em frascos de vidro hermeticamente fechados até o momento da análise.

#### 4.7 ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS

As amostras foram digeridas e conservadas em soluções ácidas até o momento da análise. A técnica utilizada nas amostras foi espectrometria de emissão atômica, realizada no Laboratório de Solos da UFSCar (Universidade Federal de São Carlos) – Campus de Sorocaba. O equipamento utilizado foi o MP-AES Agilent 4200 (Agilent Technologies, INC. Santa Clara, CA, USA), figura 11. O equipamento é um espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas com base em um plasma alimentado por nitrogênio. As amostras são nebulizadas dentro de uma câmara ciclônica de vidro pela ação de uma bomba peristáltica. O aerossol é arrastado para dentro do plasma e um detector CCD (“Charge-Coupled Detector”) realiza a leitura do espectro de luz emitido a partir do analito. A solução padrão monoelementar de absorção atômica Arsênio 100 mg.L<sup>-1</sup> marca Sigma Aldrich® foi diluída nas concentrações de 1,0 mg.L<sup>-1</sup>, 1,5 mg.L<sup>-1</sup>, 2,0 mg.L<sup>-1</sup>, 2,5 mg.L<sup>-1</sup>, 5,0 mg.L<sup>-1</sup>, 7,5 mg.L<sup>-1</sup> e 10,0 mg.L<sup>-1</sup> para a calibração do aparelho e o processo de calibração foi repetido a cada 50 amostras.

Figura 11. Espectrômetro de Emissão Atômica.



**MP-AES Agilent 4200**

Fonte: Google. Espectrômetro de Emissão Atômica, MP-AES Agilent 4200 (Agilent Technologies, INC. Santa Clara, CA, USA)

## **5. ANÁLISE ESTATÍSTICA**

Para verificar se houve diferença significativa entre os dois grupos analisados (grupo MSMA e grupo CONTROLE), foi aplicado o teste t de Student para amostras independentes. Esse teste é utilizado para comparar as médias de dois grupos distintos, avaliando se as diferenças observadas entre elas podem ser atribuídas ao acaso ou a um efeito real. A distribuição dos dados foi analisada utilizando o teste de Shapiro-Wilk. Já para verificar a Homogeneidade de Variâncias foi aplicado o teste de Levene que concluiu que variâncias podem ser consideradas homogêneas, atendendo a mais um pressuposto necessário para a aplicação do teste t clássico (MONTGOMERY; RUNGER, 2014), (FIELD, 2017) e (RIOLA, 2021).

## **6. RESULTADOS**

### **6.1 SOLO**

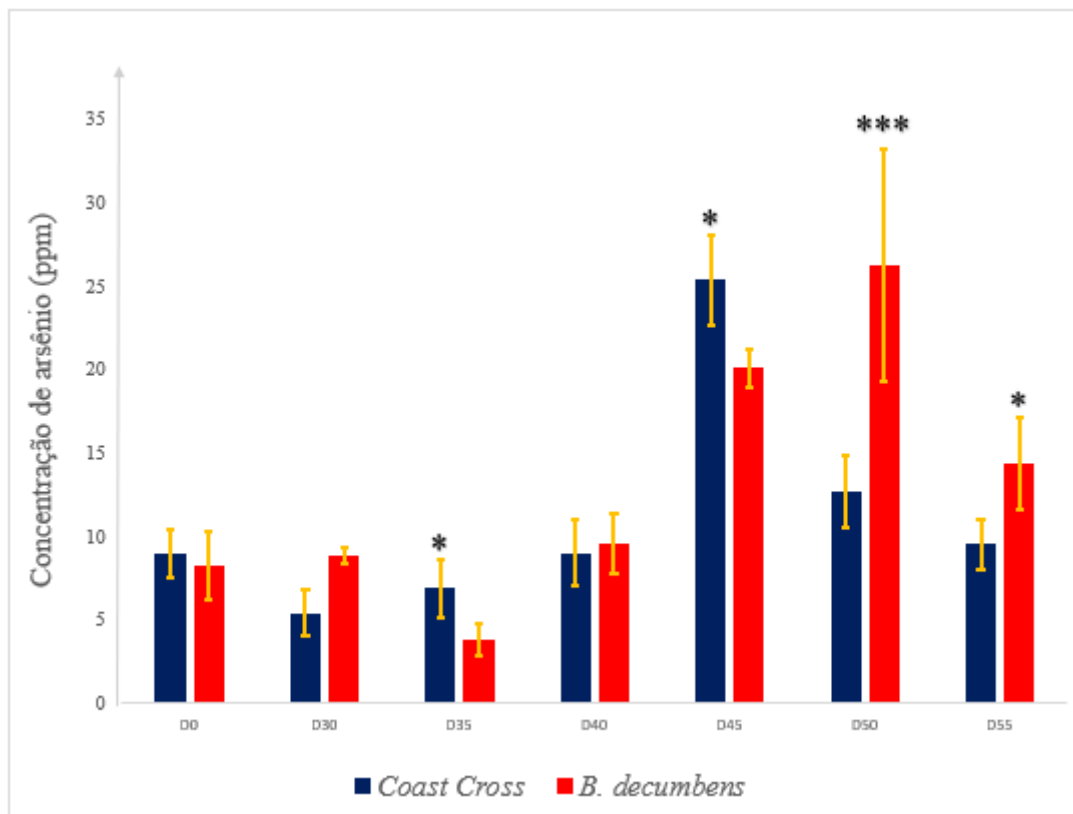
63 amostras em 7 períodos diferentes foram coletadas e não foi detectado a presença do As nas amostras da área que recebeu o herbicida MSMA (área MSMA). Na área que não

recebeu o herbicida foram colhidas 18 amostras em que também não foram detectadas a presença do As.

## 6.2 PLANTAS (PARTES AÉREAS)

O Arsênio foi detectado nas porções aéreas do Coastcross (*C. dactylon*) e Braquiaria (*U. decumbens*) na área tratada com o herbicida. Os valores médios encontrados nos dias D0, D30, D35, D40, D45, D50 e D55 foram (em ppm) 9,00, 5,40, 6,87, 9,00; 25,33, 12,66 e 9,55 respectivamente para o Coastcross e 2,07, 0,47, 0,95, 1,82, 1,10, 6,98 e 2,77, respectivamente para a Braquiaria. Comparando o acúmulo de As entre as partes aéreas das duas espécies houve diferença estatística ( $p < 0,05$ ), sendo que a Braquiaria acumulou mais As que o Coastcross entre os dias D40, D45, D50 e D55.

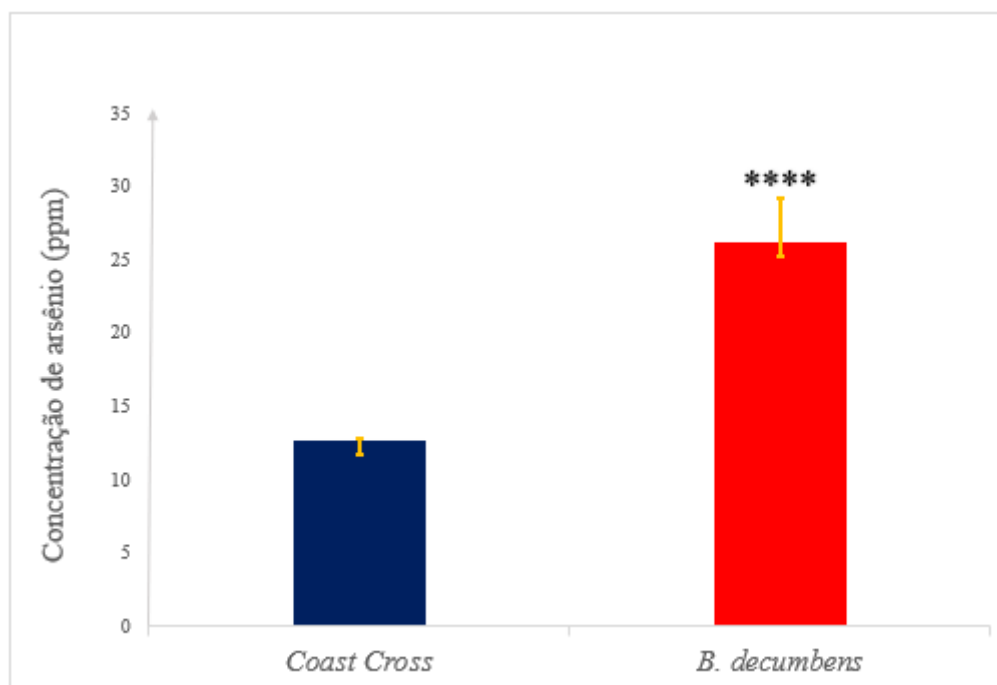
Figura 12 - Comparação dos teores de As (ppm) entre partes aéreas de plantas *Coastcross* e *Urochloa decumbens* nas áreas tratadas com o herbicida MSMA durante o período de experimento.



Fonte: Próprio autor. D0 é o momento de aplicação do herbicida MSMA (n=9) e D55 se refere a as amostras colhidas das plantas 55 dias após a aplicação do herbicida. Os símbolos \* =  $p < 0,05$ ; \*\*\* =  $p < 0,001$ . indicam diferenças significativas entre os grupos

A Braquiaria acumulou mais As que o Coastcross ( $p < 0,05$ ) quando consideramos as médias de todas as amostras colhidas na área tratada com o herbicida MSMA, sendo encontrados os valores de 12,66 ( $\pm 0,08$ ) ppm para o Coastcross e 26,20 ( $\pm 2,94$ ) ppm para a Braquiária.

Figura 13 - Comparação entre as quantidades de arsênio detectados (ppm) na parte aérea do Coastcross e da parte aérea da Braquiária na área MSMA.



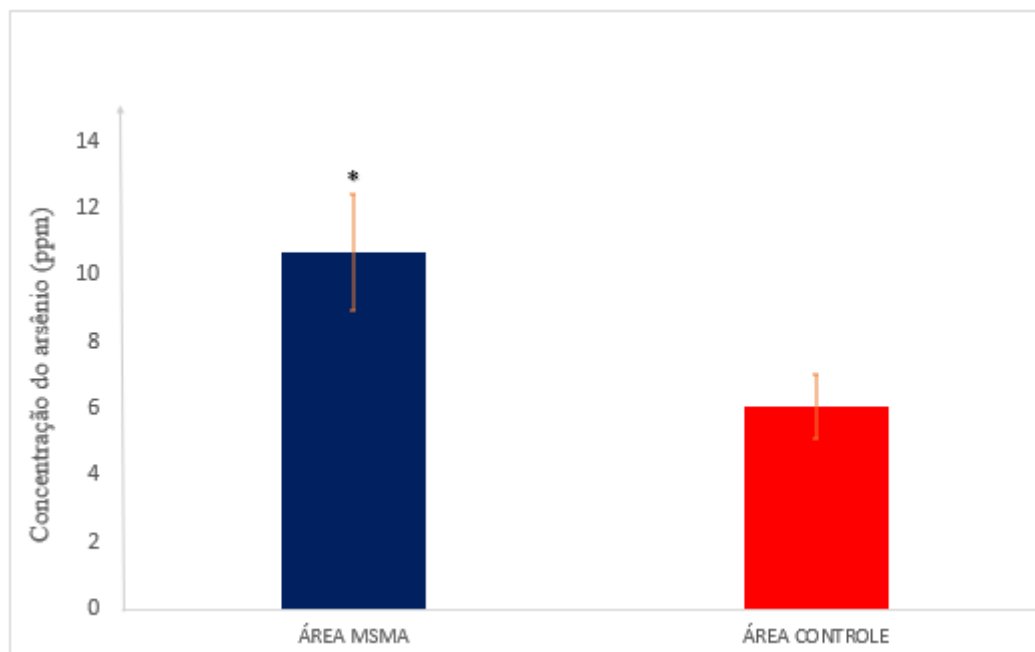
Fonte: Próprio autor. Concentração média do arsênio encontrado nas amostras das partes aéreas de Coastcross (n=54) foi menor que a média de arsênio encontrados na parte aérea de plantas do gênero *Urochloa decumbens* (n=54). O símbolo \*\*\*\*=  $p < 0,0001$  e indica diferença significativa entre as plantas.

### 6.2.1 Braquiária (Parte Aérea)

A parte aérea das plantas de Braquiaria nas áreas tratadas com o herbicida MSMA (chamadas de área MSMA) apresentou concentrações de arsênio, com uma média de 10,69 ppm

( $\pm 0,96$ ), enquanto as plantas da área não tratada com herbicida (chamada de área CONTROLE), apresentaram uma média de 6,06 ppm ( $\pm 0,96$ ). Essa diferença foi significativa ( $p < 0,05$ ).

Figura 14 - Comparação entre as quantidades de arsênio detectados na parte aérea da planta *Urochloa decumbens* na área que recebeu o herbicida MSMA (área MSMA) comparadas com o teor de arsênio encontrados nas partes aéreas da mesma planta colhida na área utilizada como controle (área CONTROLE).

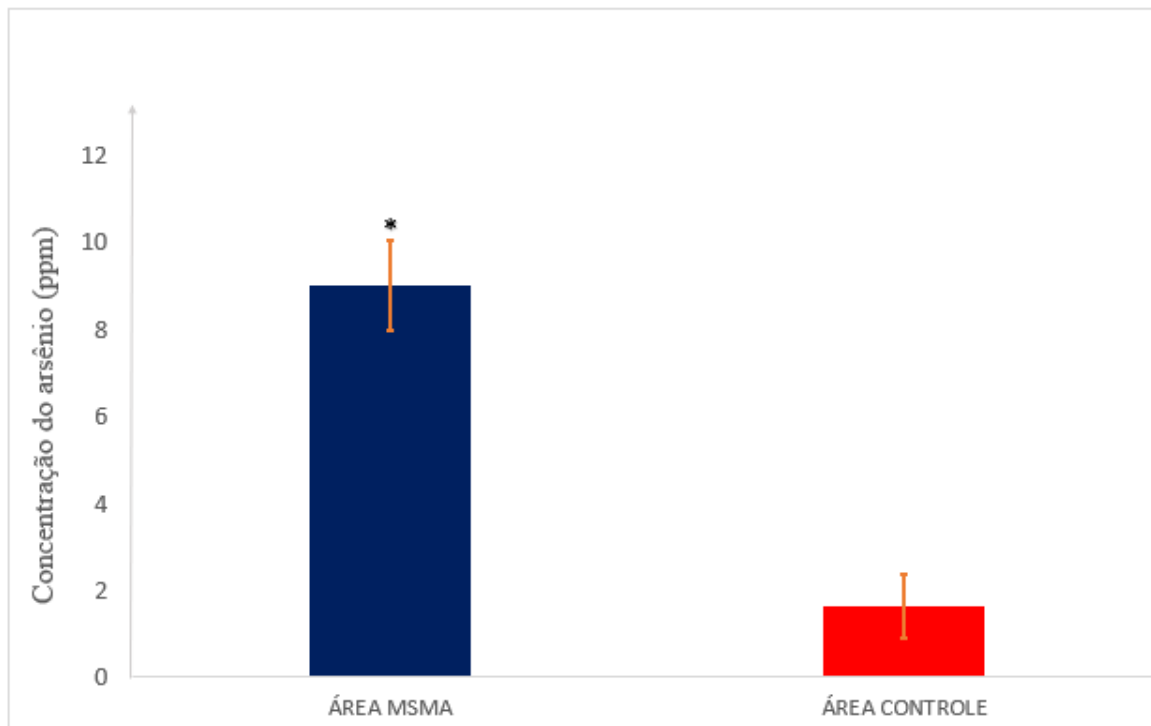


Fonte: Proprio autor. Concentração média de arsênio encontrados em amostras de *Urochloa decumbens* (n=54 para a área MSMA e n=18 para a área CONTROLE) durante o período experimental de 55 dias. O símbolo \* =  $P < 0,05$  indica diferença significativa entre as áreas.

### 6.2.2 Coastcross (Parte Aérea)

A parte aérea das plantas de Coastcross na área MSMA acumulou mais arsênio (As), com uma média de 10,73 ppm ( $\pm 1,22$ ), em comparação com as plantas colhidas na área não tratada com herbicida (chamada de área CONTROLE), em que a média foi de 1,66 ppm ( $\pm 0,41$ ). Essa diferença foi estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ).

Figura 15 - Comparação entre as quantidades médias de arsênio detectados na parte aérea do *Coastcross-1* da área tratada (área MSMA) e da área não tratada (área CONTROLE).



Fonte: Próprio autor. Concentração média de arsênio encontrados em amostras das partes aéreas de *Coastcross-1* (n=54 para a área MSMA e n=18 para a área CONTROLE) durante o período experimental de 55 dias. O símbolo \*=P<0,05 indica diferença significativa entre as áreas.

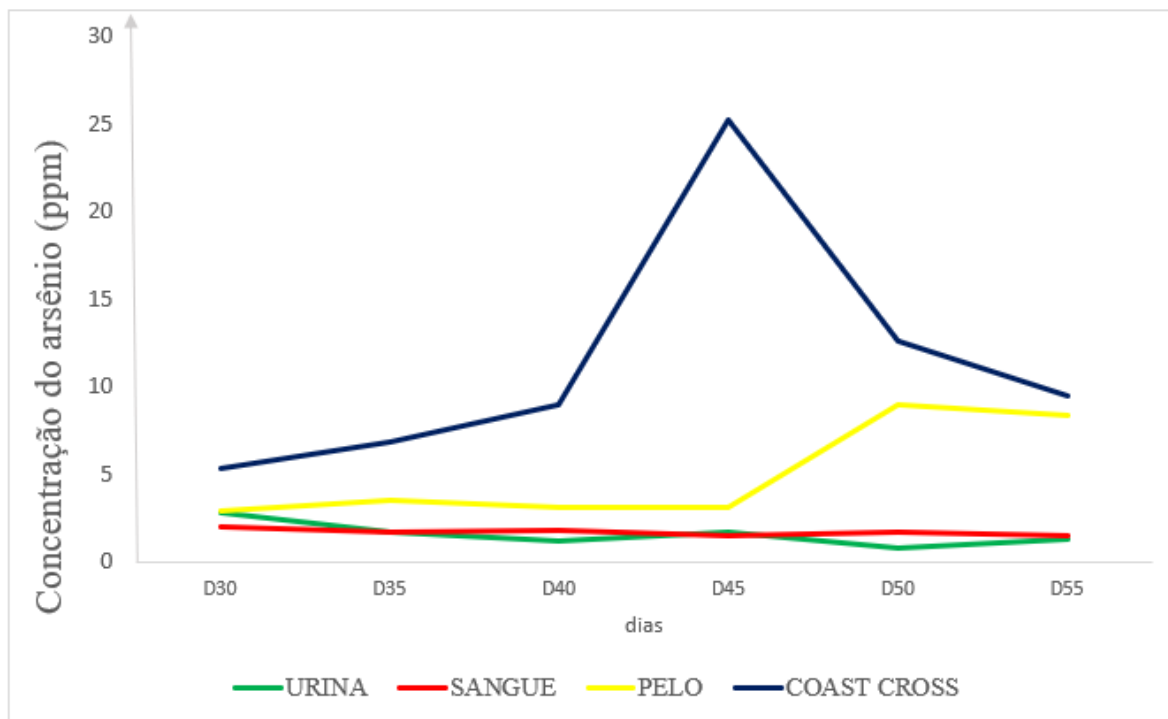
### 6.2.3 Raízes

Não foi observado concentração significativa de As nas raízes das plantas amostradas na área tratada com o herbicida MSMA (área MSMA). Das 63 amostras de raízes de *Coastcross-1* coletadas (9 amostras em 7 diferentes momentos experimentais), apenas duas apresentaram níveis detectáveis de As: 6,40 ppm no D50 e 3,60 ppm no D55. Em relação à *Braquiária*, das 63 amostras coletadas, apenas uma apresentou concentração detectável de As (2,29 ppm), observada no D0. Na área CONTROLE, onde foram coletadas 18 amostras de *Coastcross-1* e 18 amostras de *Braquiária* (totalizando 36 amostras), nenhuma apresentou concentração de arsênio acima do limite de detecção.

### 6.3 ANIMAIS

Os animais apresentaram níveis detectáveis de Arsênio no sangue, pelo e urina nos 2 (dois) grupos avaliados (MSMA e CONTROLE). Na figura 16, observamos como os níveis de As se comportaram no período do experimento no grupo MSMA.

Figura 16 - Comparação entre as quantidades médias de arsênio detectados na parte aérea do Coastcross-1, na urina, pelo e sangue dos animais em diferentes tempos durante o período experimental.

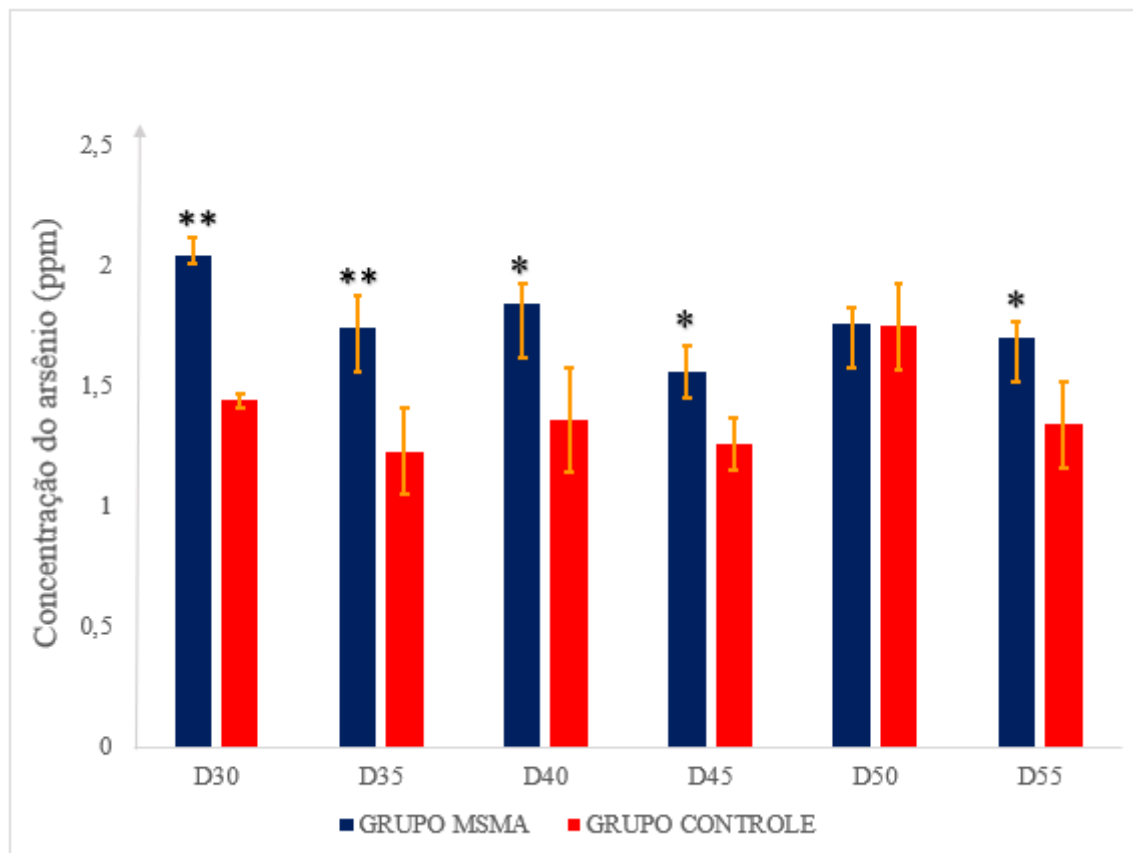


Fonte: Próprio autor. D0 é o momento de aplicação do herbicida MSMA (n=9), D30 é o momento de introdução na área que recebeu o herbicida e D55 se refere a última coleta de amostras, ou seja 25 dias após a introdução dos animais na área que recebeu o herbicida MSMA.

### 6.3.1 Sangue

Os animais que pastaram na área MSMA apresentaram teores médios de As (ppm) no sangue de 2,40, 1,74, 1,84, 1,56, 1,76, 1,70 para os dias D30, D35, D40, D45, D50 e D55 respectivamente. Para os animais que pastaram em pastagens de Coastcross-1 os teores médios em ppm de Arsênio foram de 1,44, 1,23, 1,36, 1,26, 1,75, 1,34 para os dias D30, D35, D40, D45, D50 e D55 respectivamente.

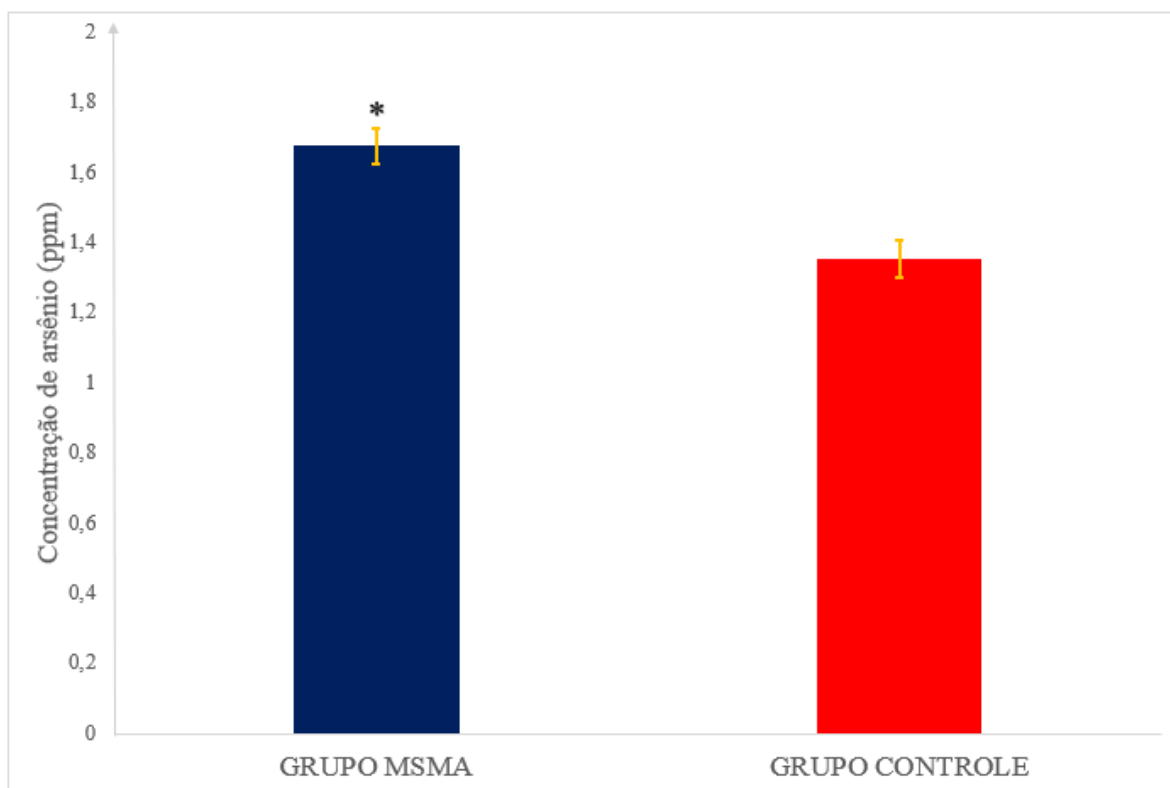
Figura 17 - Teores de As (ppm) em amostras de sangue dos animais que pastaram em pastos tratados com o herbicida MSMA comparados com animais que pastaram em pastagem controle durante o período experimental em diferentes períodos.



Fonte: Próprio autor. "D30" indica o momento em que os animais (n=18) foram introduzidos nas pastagens, 30 dias após a aplicação do herbicida. "D55" refere-se à última coleta de sangue, realizada após 25 dias de pastoreio. As colunas azuis representam os teores de arsênio no sangue dos animais (n=9) que pastaram na área tratada com o herbicida MSMA (chamada de GRUPO MSMA), enquanto as colunas vermelhas mostram os teores de arsênio no sangue dos animais (n=9) que pastaram na área não tratada (chamada de GRUPO CONTROLE). Os símbolos \* $P < 0,05$  e \*\* $P < 0,01$  indicam diferenças significativas entre os grupos.

Os valores médios encontrados no sangue dos animais que pastaram na pastagem tratada com o herbicida MSMA foram significativamente maiores ( $p < 0,05$ ) quando comparado aos animais que pastaram na pastagem utilizada como controle. Foram observados os valores de 1,67 ppm ( $\pm 0,04$ ) para o grupo MSMA e 1,35 ppm ( $\pm 0,05$ ) para o grupo Controle.

Figura 18 - Teores médio de arsênio (ppm) em amostras de sangue dos animais que pastaram em pastos tratados com o herbicida MSMA (grupo MSMA) comparados com animais que pastaram na Área CONTROLE durante o período experimental.

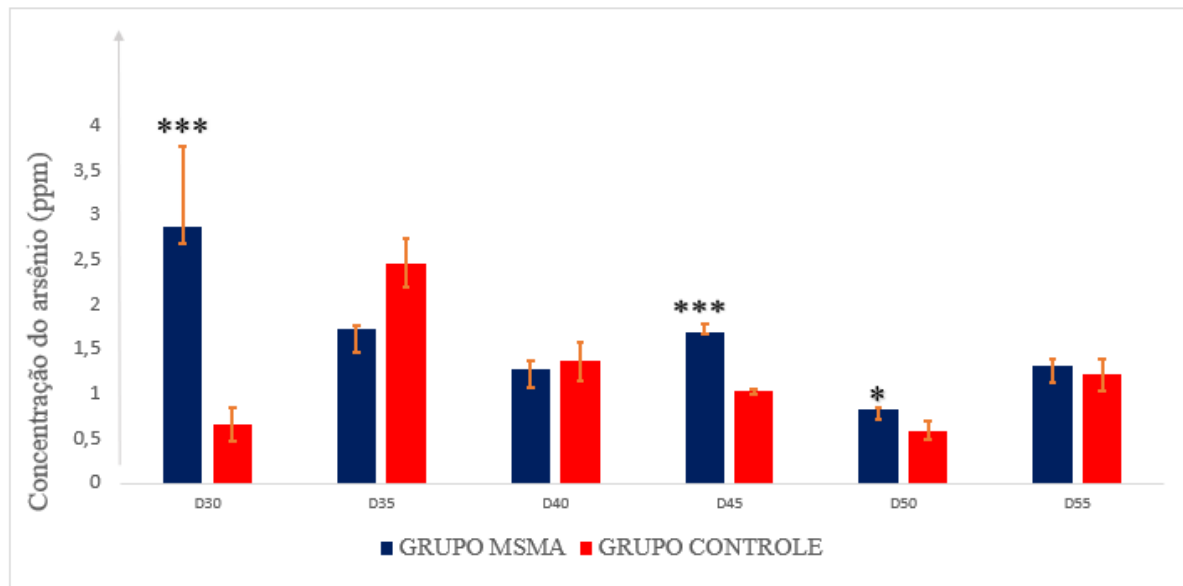


Fonte: Próprio autor. Na coluna azul observamos a concentração média de arsênio encontrados em amostras de sangue (n=9) dos animais que pastaram em áreas tratadas (GRUPO MSMA) e a coluna vermelha mostra os teores médio de arsênio no sangue dos animais (n=9) que pastaram em pastagens que não receberam o herbicida. Os símbolos \* =  $P < 0,05$  indica diferença significativa entre os grupos.

### 6.3.2 Urina

Os animais que pastorearam na área tratada com o herbicida MSMA (Grupo Tratado) apresentaram teores de As (ppm) na urina de 2,86, 1,72, 1,28, 1,69, 0,83 e 1,31 para os dias D30, D35, D40, D45, D50 e D55, respectivamente. Para os animais que pastorearam em pastagem não tratadas com herbicida (Grupo Controle) os teores de As em ppm foram de 0,65, 2,46, 1,36, 1,02, 0,59 e 1,21 para os dias D30, D35, D40, D45, D50 e D55 respectivamente.

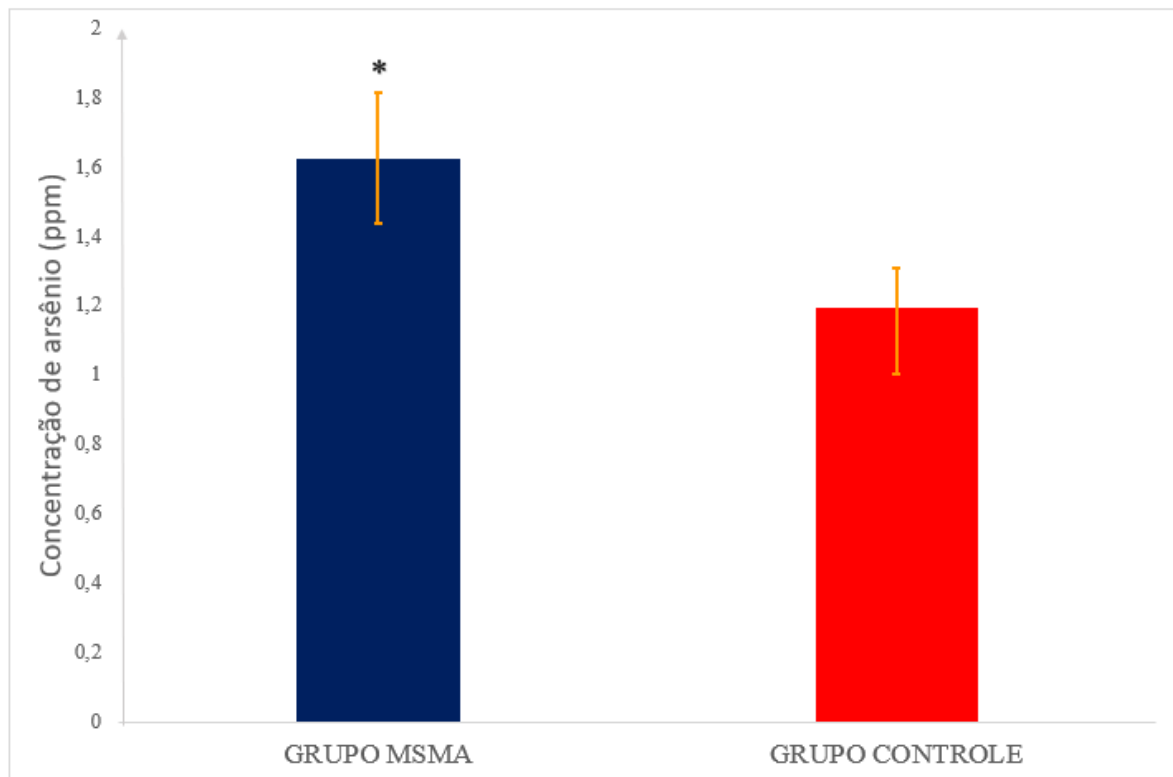
Figura 19 - Teores de arsênio (ppm) encontrados em amostras de urina dos animais que pastaram em pastos tratados com o herbicida MSMA (grupo MSMA) comparados com animais que pastaram em pastagem não tratada com herbicida (grupo CONTROLE).



Fonte: Próprio autor. D30" indica o momento em que os animais (n=18) foram introduzidos nas pastagens, 30 dias após a aplicação do herbicida. "D55" refere-se à última coleta de urina, realizada após 25 dias de pastoreio. As colunas azuis representam os teores de arsênio na urina dos animais (n=9) que pastaram na área tratada com o herbicida MSMA (chamada de grupo MSMA), enquanto as colunas vermelhas mostram os teores de arsênio no sangue dos animais (n=9) que pastaram na área não tratada (chamada de grupo CONTROLE). Os símbolos \* $P < 0,05$  e \*\*\* $P < 0,001$  indicam diferenças significativas entre os grupos.

Se considerarmos os valores médios encontrados na urina dos animais que pastorearam na pastagem tratada com o herbicida MSMA foram significativamente maiores ( $p < 0,05$ ) quando comparado aos animais que pastorearam na pastagem utilizada como controle. Foram observados os valores de 1,62 ppm ( $\pm 0,18$ ) para o grupo MSMA e 1,19 ppm ( $\pm 0,11$ ) para o grupo Controle.

Figura 20 - Teores médio de arsênio (ppm) em amostras de urina dos animais que pastaram em pastos tratados com o herbicida MSMA (GRUPO MSMA) comparados com animais que pastaram em pastagem controle durante o período experimental.

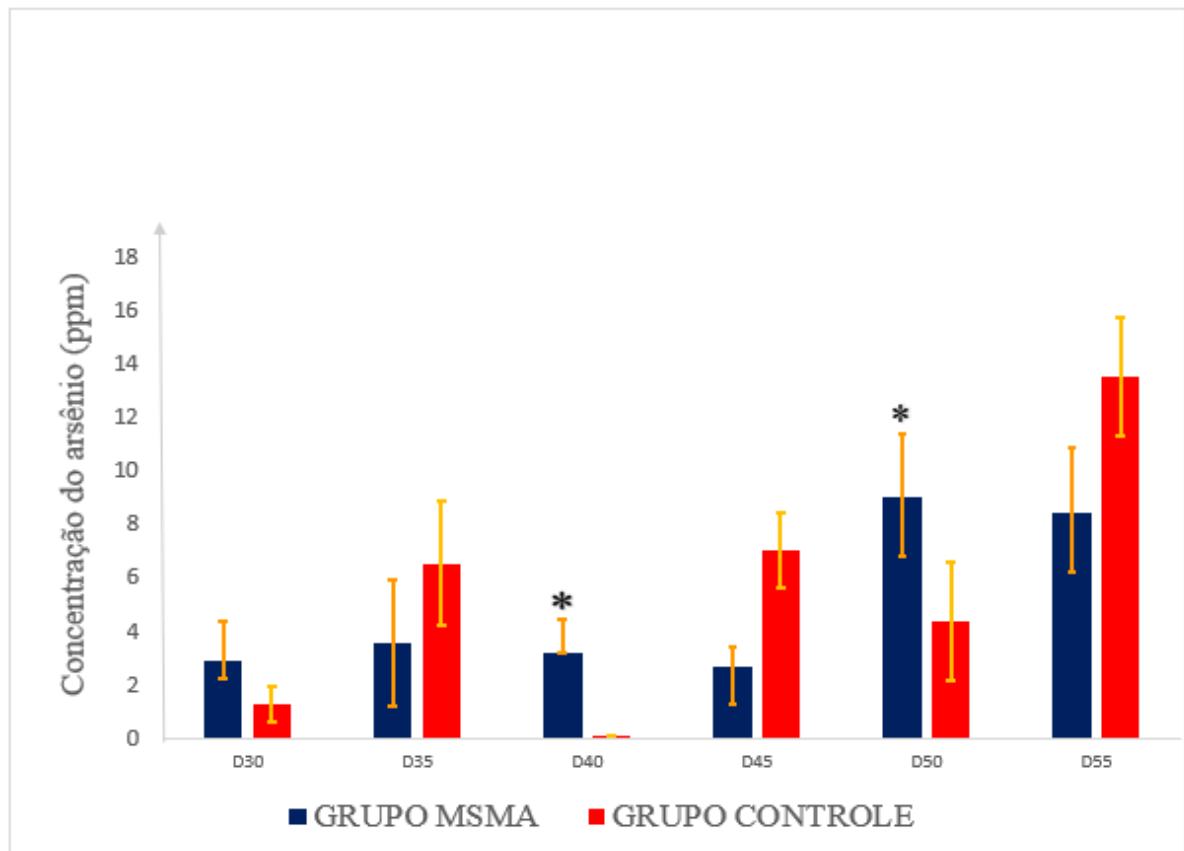


Fonte: Proprio autor. Na coluna azul observamos a concentração média de arsênio encontrados em amostras de urina (n=9) dos animais que pastaram em áreas tratadas (grupo MSMA) e a coluna vermelha mostra os teores médio de arsênio na urina dos animais (n=9) que pastaram em pastagens que não receberam o herbicida. Os símbolos \*=P<0,05 e indica diferença significativa entre os grupos.

### 6.3.3 Pelo

Os animais que pastaram na área tratada com o herbicida MSMA apresentaram teores de As (ppm) no pelo de 2,93, 3,53, 3,20, 2,66, 9,00 e 8,44 para os dias D30, D35, D40, D45, D50 e D55, respectivamente. Para os animais que pastaram em pastagens de Coastcross-1 os teores em ppm de arsênio no pelo foram de 1,26, 6,53, 0,10, 7,00, 4,40 e 13,55 para os dias D30, D35, D40, D45, D50 e D55, respectivamente.

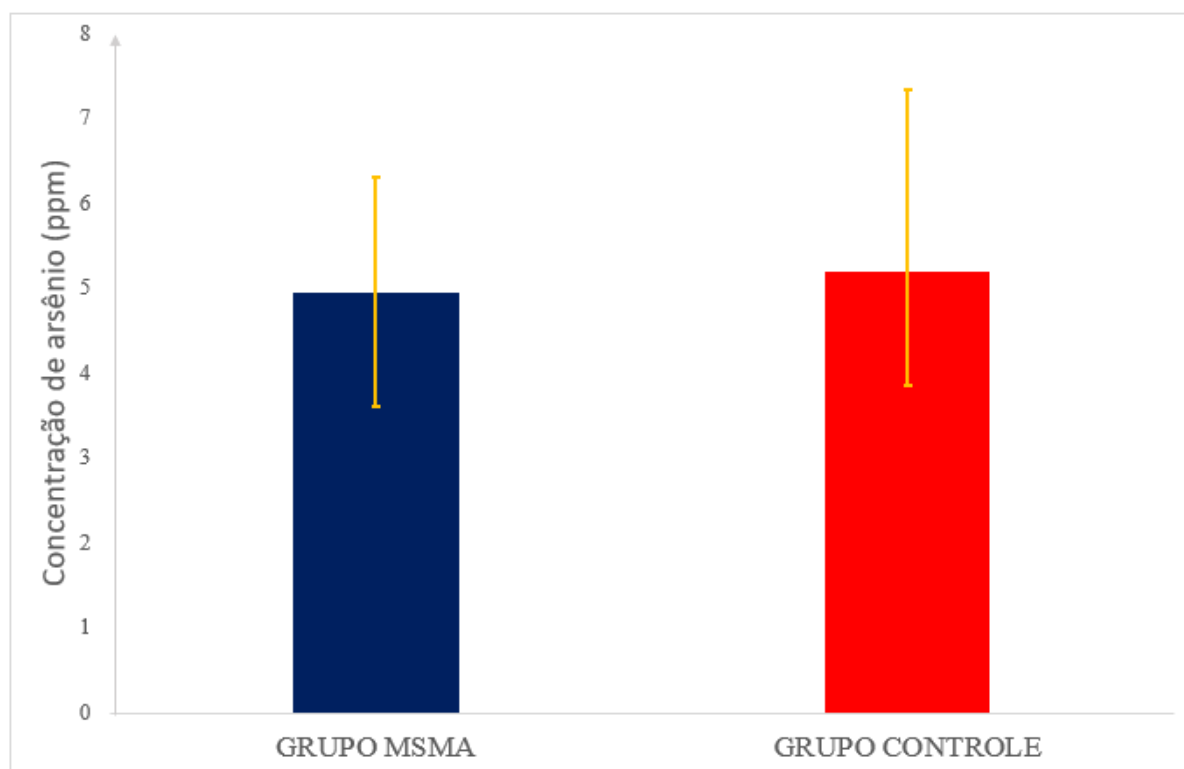
Figura 21 - Teores de arsênio (ppm) encontrados em amostras de pelo dos animais que pastaram em pastos tratados com o herbicida MSMA (grupo MSMA) comparados com animais que pastaram em pastagem controle (grupo CONTROLE).



Fonte: Próprio autor. "D30" indica o momento em que os animais (n=18) foram introduzidos nas pastagens, 30 dias após a aplicação do herbicida. "D55" refere-se à última coleta de pelo, realizada após 25 dias de pastoreio. As colunas azuis representam os teores de arsênio no pelo dos animais (n=9) que pastaram na área tratada com o herbicida MSMA (chamada de grupo MSMA), enquanto as colunas vermelhas mostram os teores de arsênio no sangue dos animais (n=9) que pastaram na área não tratada (chamada de grupo CONTROLE). Os símbolos \* $P < 0,05$  indicam diferenças significativas entre os grupos.

Se considerarmos os valores médios encontrados no pelo dos animais que pastorearam na pastagem tratada com o herbicida MSMA não houve diferença significativa quando comparamos com os valores obtidos dos animais que pastorearam na pastagem utilizada como controle. Os valores obtidos foram 4,96 ppm ( $\pm 0,1,35$ ) para o grupo MSMA e 5,11 ppm ( $\pm 0,21$ ) para o grupo CONTROLE.

Figura 22. Teores médio de arsênio (ppm) em amostras de pelo dos animais que pastaram em pastos tratados com o herbicida MSMA (grupo MSMA) comparados com animais que pastaram em pastagem controle durante o período experimental.



Fonte: Próprio autor. Na coluna azul observamos a concentração média de arsênio encontrados em amostras de pelo (n=9) dos animais que pastaram em áreas tratadas (GRUPO MSMA) e a coluna vermelha mostra os teores médio de arsênio no pelo dos animais (n=9) que pastaram em pastagens que não receberam o herbicida. Observou-se que não diferença significativa entre os grupos.

## 7. DISSCUSSÃO

### 7.1 SOLO

A análise dos teores de arsênio no solo de pastagens de equinos após a aplicação do herbicida MSMA revelou concentrações abaixo do limite de detecção (<LOD) em todas os períodos de coleta mostrando que não houve acúmulo do arsênio no solo. Os resultados sugerem que a biodisponibilidade do As proveniente do MSMA aplicado a uma taxa de 3.555 g.ha<sup>-1</sup> (equivalente a 1.644,93 g.ha<sup>-1</sup> de As) foi insuficiente para ser detectado pela técnica que foi utilizada ou que houve processos de imobilização do elemento no solo.

A ausência de detecção do As pode estar relacionada a diversos fatores. Uma condição que temos que levar em consideração é a quantidade do produto aplicado. Em publicações mais antigas percebe-se o uso de elevadas quantidades do herbicida MSMA o que propiciou a detecção de elevados teores de As no solo (ELDAN; MASUE-SLOWEY et al. 2024), estas quantidades são muito maiores do que foi utilizado neste experimento, chegando a dezenas de vezes. A dose de MSMA que foi utilizada é muito próximo do que se utiliza na prática em pastagens ou campos de fenação. Robson (1975 ) observou que aplicações anuais de MSMA resultara em aumentos significativos de As no solo quando aplicados em altas taxas (72, 144 e 288 kg/ha), o mesmo não observou acúmulo significativo em taxas inferiores a 36 kg/ha.

Estudos indicam que a sorção de compostos arsenicais no solo é altamente dependente da composição mineralógica, do pH e da matéria orgânica (Bowell, 1994; Sadiq, 1997; Smith et al., 2002; Shimizu et al., 2010). Em solos com alta capacidade de adsorção, particularmente aqueles ricos em óxidos de ferro e alumínio, o As tende a ser fortemente retido, reduzindo sua mobilidade e biodisponibilidade (GOLDBERG, 2002; GONZÁLEZ et al., 2006). Além disso, processos de precipitação química podem ocorrer, especialmente na presença de fosfatos e carbonatos, que competem por sítios de adsorção e favorecem a formação de espécies menos solúveis (DIXIT; HERING, 2003) e que poderiam justificar a migração do elemento arsênio para camadas mais profundas do solo ficando além da profundidade de coleta das amostras de solo. Em áreas agrícolas onde o MSMA é aplicado, a lixiviação do arsênio tem sido observada em solos leves e bem drenados, especialmente em períodos de alta precipitação, onde a percolação da água facilita o transporte do elemento para o lençol freático (WELCH et al., 2000; REDDY et al., 2010).

O As possui afinidade por óxidos e hidróxidos de Fe, o que pode ser os responsáveis pela coprecipitação do As inorgânico no solo (SMEDLEY; KINNIBURG, 2002, p.520). Fazendo uma observação cuidadosa sobre uso típico do herbicida MSMA, percebemos que o movimento do metabólito (MMA) para as profundezas do solo é restrita. Poucas horas a alguns dias após a aplicação do herbicida e antes de ocorrer a sorção na rizosfera certos tipos de microorganismos presentes no solo poderão metabolizar uma porção do MMA dissolvido metilando o MMA e biotransformando em DMA ou demetilando e biotransformando em arsenato, estes eventos somados ao processo de “aging” imobilizarão os metabólitos do MMA (ELDAN; MASUE-SLOWEY et al. 2024). O “aging” é um fenômeno químico em que a molécula busca um estado de menor energia ou estabilidade (BARRET et al., 1951).

Em solos aerados, predomina a forma  $As^{5+}$ , que tem baixa solubilidade e tendência a se complexar com componentes do solo, limitando sua disponibilidade radicular (DIXIT; HERING, 2003; FENDORF et al., 2010). Em solos menos oxigenados ou anóxicos, o  $As^{5+}$  pode ser reduzido a  $As^{3+}$ , que é mais solúvel e mais facilmente absorvido pelas plantas através de transportadores aquaporinas (MEHARG; HARTLEY-WHITAKER, 2002). A condição encontrada nas áreas onde se utilizam o herbicida MSMA é manejada de forma a apresentar teores altos de oxigenação do solo devido ao manejo e tratos culturais. A confirmação deste fato se dá por estudos em laboratório feitos em colunas simulando condições análogas às encontradas nos campos de produção que resultaram em níveis insignificantes de arsenito ( $As^{III}$ ) quando comparados aos resultados obtidos de colunas que não receberam o tratamento com o MSMA (MINER; COHEN et al., 2023).

Considerou-se hipótese de o herbicida não tocar o solo no momento da aplicação e por isso não ser detectado. As plantas adultas podem provocar o efeito “guarda-chuva”, retendo o herbicida nas partes aéreas das plantas. Este fenômeno é mais comum quando plantas de folhas largas adultas estão presentes na área de aplicação (EMBRAPA, 1999). Embora não houvessem espécies de folha larga na área que recebeu o herbicida (área TRATADA) devemos ter em mente que o solo estava protegido por uma considerável camada de matéria vegetal que poderia exercer o efeito “guarda-chuva” impedindo que o MSMA atingisse o solo no momento da aplicação.

A Resolução CONAMA nº 420/2009 estabelece  $13 \text{ mg.kg}^{-1}$  como valor de referência de qualidade para solos em áreas agrícolas brasileiras e  $35 \text{ mg.kg}^{-1}$  para solos de áreas industriais. A “United States Environmental Protection Agency (EPA I 2014)” considera solos com mais de  $24 \text{ mg.kg}^{-1}$  de As como potencialmente contaminados e na União Europeia os limites variam entre os países e está na faixa de 10 a  $25 \text{ mg.kg}^{-1}$ . A concentração de arsênio em solos não contaminados geralmente varia entre 0,1 e  $40 \text{ mg.kg}^{-1}$ , com uma média global estimada entre 5 e  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  (SMEDLEY; KINNIBURGH, 2002; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2011). O limite máximo na água de bebida é de 10 ppb (partes por bilhão) segundo a Organização Mundial da Saúde (OWH 2019), US-EPA (EPA I 2014) e União Europeia.

Outro aspecto relevante é a volatilização do arsênio orgânico. O MSMA, sendo um composto organoarsênico, pode sofrer processos de metilação e subsequente volatilização por ação microbiana no solo, reduzindo sua concentração residual detectável (CULLEN; REIMER, 1989). Estudos demonstram que, sob condições aeróbicas e em solos com atividade

microbiológica elevada, o As pode ser convertido em formas gasosas, como trimetilarsina (TMAs), que se dissipam rapidamente na atmosfera (BENTLEY; CHASTEEN, 2002).

Se faz necessário considerar a deriva do herbicida durante o processo de aplicação, caracterizada pelo deslocamento do produto para locais distintos do alvo pretendido, resultando na contaminação de áreas não destinadas ao tratamento (CARVALHO, 2013; LANGRO et al., 2013). A utilização de bicos pulverizadores que geram gotículas de tamanho reduzido, associada à influência da ação do vento no momento da aplicação, pode favorecer a ocorrência de deriva do herbicida (CHRISTOFOLETTI, 2020). Mesmo considerando o fator deriva, deixamos claro que todos os procedimentos técnicos foram tomados para que tal fenômeno não ocorresse.

Por fim, a ausência de As detectável pode ter implicações ambientais positivas, indicando que, sob as condições específicas do estudo, a aplicação do MSMA não resultou em acúmulo significativo de As biodisponível no solo das pastagens dos equinos. No entanto, é recomendável a realização de análises complementares em águas subterrâneas e na biota para descartar completamente possíveis impactos ambientais (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; MATTERSON et al., 2014; MAHONEY et al., 2015; MINER; COHEN et al., 2023).

## 7.2 PLANTAS

A detecção de As nas partes aéreas das gramíneas Coastcross (*Cynodon dactylon* cv. Coastcross) e Braquiária (*Brachiaria decumbens*) e sua ausência nas raízes, gera questões sobre a mobilidade e bioacumulação deste elemento nos tecidos vegetais após a aplicação do herbicida MSMA. Este fenômeno pode ser explicado com base em processos físico-químicos do solo, mecanismos de absorção e translocação do arsênio dentro das plantas e interações com a rizosfera. O As está presente no solo predominantemente nas formas inorgânicas, arsenato ( $\text{As}^{5+}$ ) e arsenito ( $\text{As}^{3+}$ ). O arsenato é estruturalmente semelhante ao fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), o que permite sua absorção pelas plantas por transportadores de fosfato (ZHAO et al., 2009) isto também explica o fato das plantas acumularem As apesar do solo apresentar valores muito baixos e não detectáveis pelo equipamento e técnica utilizadas nesta pesquisa. No entanto, sua mobilidade no solo é reduzida devido à forte adsorção a minerais como os óxidos de ferro e alumínio (SMITH et al., 1998), o que pode explicar sua não detecção nas raízes.

A detecção de As nas partes aéreas das plantas indica que, após sua absorção pelas raízes, o elemento foi translocado para folhas e colmos via xilema. Estudos demonstram que,

ao contrário do arsenato, o arsenito possui maior mobilidade dentro da planta, sendo translocado ativamente através do floema (ABEDIN et al., 2002). A conversão de  $As^{5+}$  para  $As^{3+}$  no interior da raiz facilita esse transporte, uma vez que  $As^{3+}$  é menos retido nos tecidos radiculares e tem maior propensão para a translocação (ZHAO et al., 2010). Determinadas bactérias produtoras de biofilme presentes na rizosfera produzem substâncias redutoras que aumentarão a transformação de Arsenato em Arsenito facilitando a absorção pela raiz aumentando a capacidade fitoextratora de plantas como milho e trigo (LIU et al., 2023)

A Braquiária acumulou mais As nas porções aéreas ( $26,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) que o Coastcross ( $12,66 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) e não acumulou As na raiz nas áreas que receberam o tratamento com MSMA, o que pode estar relacionado às diferenças morfofisiológicas das espécies. Estes achados não estão de acordo com Rahman et al., (2007), que afirmam que plantas do gênero *Cynodon* possuem um sistema radicular mais denso e profundo, o que pode favorecer a retenção de As na raiz e limitar sua translocação para a parte aérea. Em contrapartida, Lombi et al. (2002) demonstrou que a Braquiária apresenta maior capacidade de tolerância a metais pesados e elementos tóxicos, podendo apresentar mecanismos de maior translocação de arsênio para a parte aérea.

A presença de As na parte aérea pode ser resultado de mecanismos de detoxificação das plantas. Muitas espécies convertem o  $As^{3+}$  em compostos menos tóxicos por meio da metilação e da complexação com compostos contendo enxofre, como as fitoquelatinas (RAAB et al., 2007). O sequestro em vacúolos e excreção via tricomas são estratégias utilizadas por algumas gramíneas para reduzir a toxicidade do elemento em seus tecidos metabolicamente ativos (ZHAO et al., 2010; ANCHETA et al., 2020; NABI et al., 2021).

A exposição ao As provoca alterações na morfologia, fisiologia, bioquímica e genética das plantas (SINHA et al., 2023). O As afeta negativamente a homeostase iônica e a eficiência fotossintética das plantas (GHORBANI et al., 2023), além de reduzir o conteúdo de clorofila, danificar os fotossistemas, como o fotossistema I (PSI), o fotossistema II (PSII) e o complexo de captação de luz II (LHC II), diminuir a eficiência de enzimas-chave do Ciclo de Calvin (ZULFIQAR; ASHRAF, 2022). As plantas também sofrem estresse nitro-oxidativo, resultante do acúmulo de espécies reativas de oxigênio (ROS) e espécies reativas de nitrogênio (RNS) (NAEEM, et al., 2020; KUMAR et al., 2022). Como consequência do estresse oxidativo induzido pelo As, ocorre degradação das membranas, vazamento de eletrólitos e peroxidação lipídica, afetando significativamente a estrutura e a função dos pigmentos fotossintéticos. O

dano às membranas compromete a capacidade das plantas de absorver nutrientes, e a translocação do As dentro da planta altera a função dos estômatos e a transpiração celular (CHANDRAKAR et al., 2018; KUMAR et al., 2022). Em última análise, o arsênio restringe o crescimento, resultando em redução da biomassa, raízes mais curtas e altura limitada. Também causa clorose, folhas dessecadas, diminuição da capacidade reprodutiva e do rendimento, distorção das raízes e declínio geral da produtividade (YAZDANPANAHERAVARI et al., 2022)

Para resistir aos efeitos prejudiciais de metais pesados/metaloides, as plantas desenvolveram dois mecanismos robustos de proteção: a repulsa e a tolerância. Como mecanismo de repulsa, as plantas podem limitar a absorção de metais pesados/metaloides, impedindo assim sua entrada nos órgãos vegetais por meio das raízes. A resposta de repulsa, que atua como a primeira linha de defesa, serve para prevenir a entrada de As nas células, reduzindo a aderência à parede celular e absorção pela raiz (PANDEY et al., 2023). Já a tolerância é baseada na quelatação e sequestro do As para dentro dos vacúolos, ação de antioxidantes como mecanismo de defesa inativando radicais livres e adaptação morfológica da planta de maneira a estocar e imobilizar o agente tóxico (ZAIDI et al., 2024).

Observou-se que as plantas das áreas designadas como ÁREA CONTROLE acumularam arsênio e essas áreas não receberam MSMA. Sendo assim, pode-se considerar a deriva do herbicida durante o processo de aplicação, caracterizada pelo deslocamento do produto para locais distintos do alvo pretendido, resultando na contaminação de áreas não destinadas ao tratamento (CARVALHO, 2013; LANGRO et al., 2013).

Apesar dos avanços, ainda existem lacunas significativas na compreensão dos mecanismos moleculares subjacentes à tolerância ao As em diferentes espécies vegetais (GUILHERME et al., 2019).

### 7.3 ANIMAIS

Os níveis de arsênio no sangue e urina são indicativos de exposição recente e refletem o transporte circulatório e a depuração imediata do elemento. O MSMA, um herbicida organoarsênico, é rapidamente absorvido e metabolizado, levando à elevação transitória dos níveis de As nesses compartimentos. Estudos demonstram que, após exposição a compostos organoarsênicos, o arsênio é convertido em formas inorgânicas e metiladas que são eliminadas rapidamente pela urina (VAHTER, 2002; DROBNA et al., 2009).

O pelo é um biomarcador de exposição crônica, representando a acumulação do elemento ao longo do ciclo de crescimento capilar. A deposição do As no pelo resulta da incorporação gradual do elemento, que se liga fortemente às proteínas queratínicas. Assim, mesmo níveis ambientais baixos, mas constantes, podem levar a um acúmulo substancial no pelo (APOSHIANA; APOSHIANA, 2000). O histórico dos animais utilizados no estudo não era conhecido, mas possivelmente eles haviam pastoreado em áreas que haviam recebido o herbicida e tiveram contato com o As de forma crônica e constante, o que poderia explicar o fato de o grupo controle apresentar maiores teores de As no pelo quando comparados ao grupo tratado em alguns momentos da pesquisa.

Em animais expostos ao MSMA, a elevada concentração de arsênio no sangue e urina pode ser atribuída à absorção aguda e à rápida mobilização do elemento para os compartimentos de eliminação. O metabolismo do MSMA gera espécies de arsênio que são prontamente eliminadas, reduzindo a probabilidade de acumulação a longo prazo em tecidos de deposição, como o pelo (DROBNA et al., 2009), que pode corroborar com o fato do grupo tratado ter apresentado menores teores de arsênio no pelo quando comparados ao grupo controle.

A forma inorgânica do As é menos suscetível à rápida depuração e tende a se acumular progressivamente nos tecidos queratinizados e a exposição ambiental crônica, geralmente na forma inorgânica, possui maior afinidade por estruturas proteicas do pelo (NORDBERG et al., 2007). Isto pode explicar a presença de As nos animais do grupo CONTROLE.

Essas observações sugerem que os biomarcadores sanguíneo e urinário são mais adequados para refletir exposições agudas e recentes, enquanto o pelo pode servir como um indicador da carga acumulada de As decorrente de exposições crônicas, mesmo que em níveis relativamente baixos. Essa diferenciação é fundamental para a interpretação dos riscos e para o estabelecimento de medidas de monitoramento em sistemas agropecuários, considerando que o arsênio, em sua forma inorgânica, possui alto potencial toxicológico.

A combinação desses biomarcadores oferece uma visão mais abrangente dos padrões de exposição dos equinos, ressaltando a importância de se avaliar tanto a exposição aguda quanto a crônica para a compreensão completa dos riscos ambientais e de saúde associados ao uso de herbicidas contendo arsênio.

A avaliação dos teores de As no sangue dos equinos revelou que os animais do grupo tratado apresentaram concentrações variando entre 1,56 a 2,04 mg/L, enquanto os do grupo controle apresentaram níveis de 1,23 a 1,75 mg/L. Apesar das diferenças observadas, nenhum

dos grupos apresentou sinais clínicos de intoxicação ou alterações comportamentais perceptíveis. Essa constatação levanta questionamentos sobre a segurança da exposição dos equinos ao arsênio e as possíveis implicações da elevação dos teores sanguíneos no grupo tratado.

A toxicidade do arsênio em mamíferos depende da forma química do elemento, da dose absorvida e do tempo de exposição. Estudos indicam que, em espécies domésticas, concentrações sanguíneas superiores a 3 mg/L podem estar associadas a quadros clínicos de intoxicação (SMITH et al., 2006). Os níveis observados nos equinos do presente estudo, tanto no grupo tratado quanto no controle, estão abaixo desse limiar, sugerindo que, apesar do aumento dos teores no sangue, a exposição não atingiu um nível crítico para causar efeitos adversos evidentes.

Além disso, a toxicocinética do As em equinos segue um padrão semelhante ao de outras espécies: após a absorção, o elemento é distribuído pela corrente sanguínea e eliminado predominantemente pela urina, com pequenas frações sendo depositadas em tecidos queratinizados, como casco e pelo (VAHTER, 2002). A ausência de sinais clínicos pode estar relacionada a essa eficiência no processo de eliminação, prevenindo um acúmulo prolongado em órgãos-alvo.

O As é hepatotóxico (HOSSEINE et al., 2013), ou seja, exposição ao As através da água de bebida produz injúrias hepáticas decorrentes do estresse oxidativo, respostas inflamatórias, dano ao DNA, e outros efeitos adversos (ZHONG et al., 2022). Caso a exposição se prolongue observa-se, nesta ordem, hepatomegalia, hepatite, fibrose hepática, cirrose e câncer (HSU et al., 2016).

A exposição ao As pelo alimento causa uma intoxicação menos severa e lesões hepáticas menos significativa quando comparadas às lesões causadas pelas exposições pela água. Observou-se que humanos após ingerir arroz com altos teores de Arsênio houve apenas aumento sérico substancial das enzimas AST (aspartato amino transferase) e do ALT (alanina transaminase) (HOSEN et al., 2016). A ingestão do As pelo alimento induz disbiose intestinal e desbalanço metabólico, além das alterações hepáticas (SHAO et al., 2024).

A diferença nas concentrações sanguíneas entre os grupos pode ser explicada pela maior ingestão de arsênio via pastagem nos animais do grupo tratado. Como demonstrado anteriormente, as forrageiras Coast-cross e Urochloa apresentaram 9,63 mg.kg<sup>-1</sup> e 12,66 mg.kg<sup>-1</sup> de arsênio na parte aérea, respectivamente. Isso significa que os equinos expostos ao MSMA

ingeriram quantidades significativamente maiores de arsênio em comparação com os animais do grupo controle, que consumiram pastagens sem aplicação do herbicida.

Essa maior ingestão resultou na elevação dos teores sanguíneos do elemento, mas sem ultrapassar os limites considerados críticos para intoxicação. Esse achado está alinhado com estudos que sugerem que a exposição crônica a baixas doses de arsênio pode ser bem tolerada por algumas espécies, especialmente quando há mecanismos eficientes de metabolização e excreção (MEHARG; HARTLEY-WHITAKER, 2002).

Os sinais clínicos de intoxicação pelo As em equinos incluem: salivação excessiva, tremores musculares, ataxia e diarreia aquosa (CASTEEL, 2021). Embora a ausência de sinais clínicos observados nos animais do experimento seja um sinal positivo é importante considerar que exposições prolongadas a níveis elevados de arsênio podem acarretar efeitos subclínicos ou crônicos.

O As tem afinidade por tecidos ricos em queratina, podendo se acumular progressivamente em estruturas como casco e pelo. Embora isso não represente um risco imediato, exposições prolongadas podem resultar em impactos na integridade da matriz queratinosa (MANDAL; SUZUKI, 2002). Além disso, estudos sugerem que mesmo exposições a concentrações consideradas seguras podem induzir estresse oxidativo, afetando funções celulares e aumentando o risco de alterações inflamatórias e degenerativas a longo prazo (FLORA et al., 2008). Por fim, o As pode atuar como um disruptor endócrino, interferindo na regulação de hormônios e no funcionamento do sistema imunológico, especialmente em exposições crônicas (HUGHES, 2002).

No presente estudo, o fato de os equinos não apresentarem sinais clínicos de intoxicação no período avaliado sugere que os mecanismos de homeostase foram eficientes em manter os níveis de As dentro de uma faixa de segurança.

## **8. CONCLUSÕES**

Os níveis de Arsênio no solo onde ocorreu o experimento foram insuficientes para serem detectados pela metodologia e equipamento que foi utilizada.

A Braquiária acumulou As em quantidades suficientes para causar a morte das plantas, enquanto o Coastcross-1 acumulou arsênio em quantidades suficientes para causar fitotoxicidade leve com algum grau de amarelamento das plantas que se notou reversível após a segunda semana após a aplicação do herbicida. As plantas acumularam As mesmo na área CONTROLE

não tratada, provavelmente devido ao uso do herbicida MSMA em outras ocasiões anteriores ao experimento. Os níveis de As nas raízes das plantas estavam abaixo da capacidade de detecção do equipamento e métodos que utilizados.

Outro aspecto que merece atenção é a discrepância observada entre os níveis de arsênio no solo e nas plantas tratadas com MSMA. Enquanto o solo não apresentou níveis elevados de As, as plantas acumularam concentrações consideráveis, indicando uma dinâmica específica de absorção e translocação desse elemento químico.

A quantidade de As nas amostras de sangue e urina foram significativamente maiores durante o período do experimento nos animais que pastaram nas áreas tratadas com o herbicida MSMA quando comparados aos animais que pastaram na área não tratada e que foi utilizada como controle, portanto os animais acumularam o As no período. Os animais foram acompanhados durante o período do experimento e não apresentaram quaisquer alterações físicas ou psíquicas durante o período de duração do experimento.

Embora o MSMA tenha demonstrado eficácia no controle seletivo da Braquiária, a ausência de efeitos deletérios sobre as gramíneas do gênero *Cynodon spp* sugere a existência de mecanismos fisiológicos ou bioquímicos diferenciados entre essas plantas, os quais ainda carecem de investigação.

Além disso, ainda existem lacunas significativas quanto às quantidades mínimas de arsênio nas plantas capazes de desencadear efeitos tóxicos nos equinos. Embora o arsênio seja reconhecido como um elemento altamente tóxico, os níveis específicos a partir dos quais ele representa um risco concreto para a saúde animal ainda não estão claramente estabelecidos. Da mesma forma, é necessário investigar quais concentrações de arsênio nos tecidos dos animais são suficientes para desencadear sintomas clínicos de intoxicação, considerando fatores como a frequência de exposição, a biodisponibilidade do elemento e as variações metabólicas individuais dos animais.

Os resultados indicam que, embora os equinos do grupo tratado tenham apresentado níveis mais elevados de arsênio no sangue do que os do grupo controle, não foram observados sinais de toxicidade nos animais. No entanto, a exposição crônica requer atenção, uma vez que efeitos subclínicos podem ocorrer em longo prazo. Dessa forma, medidas de monitoramento e manejo das pastagens podem ser fundamentais para garantir a segurança dos animais expostos a herbicidas à base de MSMA.

As conclusões desta tese evidenciam a relevância do aprofundamento de estudos sobre o impacto do herbicida MSMA em sistemas de pastagens de *Cynodon dactylon* invadidas por espécies de Braquiária (*Urochloa decumbens*).

## 9. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A dinâmica do arsênio (As) no ambiente é profundamente influenciada por fatores físico-químicos, como pH, potencial redox, solubilidade e atividade microbiana do solo. Essas variáveis determinam sua mobilidade, absorção e acúmulo em plantas, animais e no meio ambiente. A persistência do As em sistemas produtivos pode afetar a homeostase dos organismos vivos, com risco potencial de toxicidade, mesmo na ausência de sintomas clínicos imediatos.

Neste estudo, foi observada a eficácia do MSMA no controle seletivo da *Urochloa*, sem indícios de fitotoxicidade nas gramíneas do gênero *Cynodon*. Tal resultado sugere a existência de mecanismos fisiológicos ou bioquímicos diferenciados entre essas espécies, que ainda não foram totalmente compreendidos. A elucidação desses mecanismos poderá contribuir significativamente para a seleção de espécies forrageiras mais tolerantes e para o uso criterioso de herbicidas em sistemas de produção equina.

A detecção de arsênio no sangue dos equinos da área tratada, mesmo em níveis abaixo dos limiares considerados críticos, levanta preocupações sobre os possíveis efeitos cumulativos da exposição prolongada ao elemento. Diante disso, recomenda-se:

- (a) O monitoramento sistemático dos níveis de arsênio no sangue, urina e tecidos de equinos expostos a áreas tratadas com MSMA, com o objetivo de identificar precocemente qualquer alteração fisiológica;
- (b) A investigação da fração biodisponível do arsênio no solo, como forma de compreender melhor sua dinâmica no ambiente e embasar decisões de manejo.

Além disso, a utilização de tecnologias de precisão, como a aplicação de herbicidas por meio de drones, representa uma alternativa promissora para mitigar os riscos associados ao uso do MSMA. Essa prática permite a aplicação localizada e em doses mais controladas, diminuindo o volume total de herbicida necessário e, conseqüentemente, a quantidade de arsênio introduzido no ecossistema das pastagens. O uso de drones também contribui para evitar a deriva do produto para áreas não alvo, como zonas de pastoreio ativo, reforçando a segurança ambiental e animal.

Por fim, ressalta-se a importância de um esforço científico multidisciplinar, que inclua estudos toxicológicos, agrônomicos e ambientais, para fundamentar diretrizes de uso seguro de herbicidas contendo arsênio. Tais estudos devem focar na definição de limites seguros de exposição, na caracterização dos mecanismos de toxicidade e seletividade do MSMA, e na proposição de práticas sustentáveis de manejo de pastagens para equinos.

Somente por meio de uma abordagem integrada será possível equilibrar os benefícios agrônomicos do controle de plantas invasoras com a preservação da saúde animal, da qualidade ambiental e da segurança alimentar.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEDIN, M. J. et al. Arsenic accumulation and metabolism in rice (*Oryza sativa* L.). **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 5, p. 962–968, 2002.
- ABREU, M. M. et al. Contaminação do ambiente por arsênio: fontes, mobilidade e riscos. *Geologia USP. Série Científica*, São Paulo, v. 12, n. 2, p. 119–134, 2012. DOI: 10.5327/Z1519-874X2012000200002.
- ADELMAN, M.; THOMPSON, K. E-Boundaries: Horse–Human Relationships and Technologies of Border Control. In: GILLESPIE, K.; COLLARD, R. (Org.). *Critical Animal Geographies: Politics, Intersections and Hierarchies in a Multispecies World*. London: **Routledge**, 2017. p. 55–70.
- AGROFIT. Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários – MSMA. Ministério da Agricultura e Pecuária. Disponível em: <https://agrofit.agricultura.gov.br>. Acesso em: 31 mar. 2025.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Monografia do ingrediente ativo MSMA. Brasília, 2024. Disponível em: : <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/m-n-o/4426json-file-1>. Acesso em: 5 abr. 2025.
- ANCHETA, Menzuela Hidalgo et al. Copper and arsenic accumulation of *Pityrogramma calomelanos*, *Nephrolepis biserrata*, and *Cynodon dactylon* in Cu-and Au-mine tailings. **Journal of Degraded and Mining Lands Management**, v. 7, n. 3, p. 2201, 2020.
- ANDRADE, L. A. et al. Queima em pastagens: impactos e alternativas sustentáveis. **Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável**, v. 7, n. 2, p. 39–47, 2017. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/rbas>. Acesso em: 31 mar. 2025.
- ANTÔNIO CARVALHO, M. et al. Eficiência de herbicidas no controle de *Brachiaria decumbens* em pastagens de *Cynodon* spp. **Planta Daninha**, Viçosa, v. 23, n. 1, p. 123–129, 2005. DOI: 10.1590/S0100-83582005000100015.
- APOSHIAN, H. V. **Dithiol chelating agents**. *Fundamental and Applied Toxicology*, v. 12, n. 3, p. 386–408, 1989.
- APOSHIAN, H. V. Enzymatic methylation of arsenic species and other new approaches to arsenic toxicity. **Annual Review of Pharmacology and Toxicology**, v. 37, p. 397–419, 1997.
- APROVAR AGROPECUÁRIA. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ: Volcane. 2017. Disponível em: <https://aprovaragropecuaria.com.br/wp-content/uploads/2020/06/FISPQ-VOLCANE-03-04-17.pdf>. Acesso em: 5 abr. 2025.
- ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for arsenic. Atlanta: **U.S. Department of Health and Human Services**, 2007.
- BARBOSA, J. D. et al. Fotossensibilização em equinos causada por ingestão de *Brachiaria decumbens*: relato de caso. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, Belo Horizonte, v. 58, n. 6, p. 1140–1144, 2006. DOI: 10.1590/S0102-09352006000600022.
- BARRETT, Elliott P.; JOYNER, Leslie G.; HALENDA, Paul P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
- BORGES, A. M. C. Avaliação da toxicidade do arsênio em células de peixe-zebra (*Danio rerio*) e sua modulação por antioxidantes. 2014. 122 f. Dissertação (Mestrado em Biociências) – **Universidade Estadual de Maringá**, Maringá, 2014.
- BOTT, R. C. et al. Footing and surface properties influence ground reaction forces and kinematics of horses during trotting on a treadmill. **Equine Veterinary Journal**, Newbury, v. 45, n. 5, p. 606–611, 2013. DOI: 10.1111/evj.12042.
- BRANDI, R. A.; FURTADO, C. E. Nutrição de equinos em pastagens: implicações metabólicas do consumo de frutanos. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 38, p. 275–281, 2009. Supl. especial. DOI: 10.1590/S1516-35982009001300028.
- BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a produção, a comercialização e o uso dos agrotóxicos. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, 1989.
- BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. NR 31 – Segurança e Saúde no Trabalho na Agricultura, Pecuária, Silvicultura, Exploração Florestal e Aquicultura. Disponível em: <https://www.gov.br/trabalho/pt-br/inspecao/seguranca-e-saude-no-trabalho/normas-regulamentadoras/nr-31.pdf/view>. Acesso em: 11 maio 2025
- BRASIL. Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 2.080 de 31 de julho de 2019 do D.O.U., ed 147, pag. 94. <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/publicada-reclassificacao-toxicologica-de-agrotoxicos>. Acesso em 11 de julho de 2025.

CAO, Xinde; MA, Lena Q. Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood. **Environmental Pollution**, v. 132, n. 3, p. 435-442, 2004.

CARVALHO, F. P.; VELINI, E. D.; RODRIGUES-COSTA, A. C. Uso seguro e eficiente de herbicidas na agricultura tropical. **Planta Daninha**, v. 39, e021247303, 2021. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/pd>. Acesso em: 31 mar. 2025.

CARVALHO, F. P.; VELINI, E. D.; RODRIGUES-COSTA, A. C. Uso seguro e eficiente de herbicidas na agricultura tropical. **Planta Daninha**, v. 39, e021247303, 2021. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/pd/a/FK95Vjcr9bgFQFhL8CvMptc/>. Acesso em: 31 mar. 2025.

CARVALHO, L. B. **Herbicidas: aplicação e controle**. 1º edição. Lages, SC: Edição do Autor, 2013. 72p

CHRISTOFFOLETI, P. J.; NICOLAI, M. **Comportamento dos herbicidas nas plantas**. 2016. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile>. Acesso em: 03 de janeiro de 2020.

CASTEEL, Stan W. Metal toxicosis in horses. **Veterinary Clinics of North America: Equine Practice**, v. 17, n. 3, p. 517-527, 2001.

CHANDRAKAR, V. et al. Arsenic-induced oxidative stress and its mitigation in plants. **Environmental and Experimental Botany**, v. 153, p. 1-12, 2018.

CHEN, C. J. et al. Arsenic methylation and bladder cancer risk in Taiwan. **Cancer Causes & Control**, v. 16, n. 8, p. 871-881, 2005.

CHRISTOFFOLETI, P. J. et al. Manejo de plantas daninhas na agricultura: princípios e práticas. **Planta Daninha**, v. 26, n. 4, p. 789-798, 2008. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/pd>. Acesso em: 31 mar. 2025.

COSTA, F. L., et al. "Genética e manejo na equideocultura brasileira: avanços e desafios." **Revista Brasileira de Zootecnia**, 2020.

COULTER, K. **Animals, Work, and the Promise of Interspecies Solidarity**. New York: Palgrave Macmillan, 2014.

CRANE, R. K.; LIPMANN, F. The role of inorganic phosphate in arsenate action. **Journal of Biological Chemistry**, v. 201, n. 2, p. 235-245, 1953.

CULLEN, W. R. Is arsenic an aphrodisiac? The sociochemistry of an element. Cambridge: **Royal Society of Chemistry**, 2008.

CULLEN, W. R.; REIMER, K. J. Arsenic speciation in the environment. **Chemical Reviews**, Washington, DC, v. 89, n. 4, p. 713-764, 1989. DOI: 10.1021/cr00094a002.

DELNOMDEDIEU, M. et al. Arsenate inhibition of ATP synthesis in mitochondria isolated from rabbit kidney cortex. **Biochemical Pharmacology**, v. 47, n. 4, p. 587-595, 1994.

DERPSCH, R. et al. Current status of adoption of no-till farming in the world and some of its main benefits. **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, v. 3, n. 1, p. 1-25, 2010.

DHAKA, P. et al. Arsenic toxicity and its mitigation in animals: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 26187-26206, 2021.

DIXIT, S. et al. Arsenic bioavailability in rice and water management: implications for human health. **Plant and Soil**, v. 338, p. 1-12, 2011.

DIXON, H. B. F. et al. Arsenate and phosphate—A problem in bioenergetics. **Trends in Biochemical Sciences**, v. 22, n. 3, p. 91-93, 1997.

DUKE, S. O.; POWLES, S. B. Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. **Pest Management Science**, London, v. 64, n. 4, p. 319-325, 2008. DOI: 10.1002/ps.1518.

EMBRAPA. Centro de Pesquisa Agropecuária do Oeste. Soja: recomendações técnicas para Mato Grosso do Sul e Mato Grosso. Dourados, 1999. 158 p. (EMBRAPA-CPAO. Circular Técnica, 2).

FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. The future of food and agriculture – Trends and challenges. Rome: **FAO**, 2017.

FEITOSA, Marina Monteiro et al. Environmental and human-health risks of As in soils with abnormal arsenic levels located in irrigated agricultural areas of Paracatu (MG), Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 226, p. 112869, 2021.

FERNÁNDEZ-CORNEJO, J. et al. Pesticide use in U.S. agriculture: 21 selected crops, 1960-2008. Economic Information Bulletin Number 124. Washington, DC: USDA Economic Research Service, 2014. Disponível em: [https://www.ers.usda.gov/webdocs/publications/43854/43668\\_eib124.pdf](https://www.ers.usda.gov/webdocs/publications/43854/43668_eib124.pdf). Acesso em: 31 mar. 2025.

FERREIRA, D. A., et al. "Influência dos hábitos alimentares dos equinos na dinâmica de pastagens." **Tropical Grasslands-Forrajes Tropicales**, 2022.

FIELD, A. **Discovering Statistics Using IBM SPSS Statistics**. 5. ed. Thousand Oaks: Sage Publications, 2017

ABCCMM (Associação Brasileira dos Criadores do Cavalos Mangalarga Marchador). Relatório Anual, 2023.

FINNEGAN, P. M.; CHEN, W. Arsenic toxicity: the effects on plant metabolism. **Frontiers in Physiology**, v. 3, p. 182, 2012.

FREITAS, L. P., et al. "Impactos ambientais do uso de MSMA em áreas agrícolas: uma revisão." **Environmental Toxicology and Chemistry**, 2019.

GHORBANI, A. et al. Impact of arsenic on ionic homeostasis and photosynthetic efficiency in plants. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 198, 107-119, 2023.

GODFRAY, H. C. J. et al. Food security: the challenge of feeding 9 billion people. **Science**, v. 327, n. 5967, p. 812–818, 2010.

GOMIDE, J. A., et al. "Características produtivas e nutricionais do gênero *Cynodon* para equinos." **Revista Brasileira de Zootecnia**, 2019.

GONZÁLES, M. A., et al. "Soil and forage arsenic accumulation in pastures treated with organoarsenic herbicides." **Journal of Agricultural Chemistry**, 2020.

GONTIJO, Bernardo; BITTENCOURT, Flávia. Arsênio: uma revisão histórica. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v. 80, p. 91-95, 2005.

GUILHERME, Luiz Roberto Guimarães et al. Heavy Metals in P Fertilizers Marketed in Brazil: Is This a Concern in Our Agroecosystems?. 2019. In: SYMPHOS2019. 5th International Symposium on innovation and technology in the phosphate industry.

GUIMARÃES, L. R. et al. Avaliação fisiológica de *Brachiaria decumbens* submetida à exposição de arsênio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 46, p. e0210253, 2022.

GUPTA, R. C. **Veterinary Toxicology: Basic and Clinical Principles**. 1. ed. San Diego: Elsevier, 2007.

GÊNOVA, L. A.; PAULINO, M. F. Oxalato em forrageiras: implicações para a nutrição de ruminantes e equinos. **Ciência Animal Brasileira**, Goiânia, v. 12, n. 1, p. 140–149, 2011. DOI: 10.5216/cab.v12i1.6698.

HALL, J. L. et al. Heavy metal detoxification in higher plants: a role for phytochelatin and metallothioneins. **Plant, Cell and Environment**, v. 35, n. 2, p. 334–346, 2012.

HAUSBERGER, M. et al. A review of the human–horse relationship. **Applied Animal Behaviour Science**, [S. l.], v. 109, n. 1, p. 1–24, 2008. DOI: 10.1016/j.applanim.2007.04.015.

HAYES, Wallace J. Jr.; LAWS, Edward R. Jr. **Handbook of pesticide toxicology**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2001. 3 v.

HOSSEINI, Mir-Jamal et al. Toxicity of arsenic (III) on isolated liver mitochondria: a new mechanistic approach. **Iranian journal of pharmaceutical research: IJPR**, v. 12, n. Suppl, p. 121, 2013.

HSU, Ling-I. et al. Effects of arsenic in drinking water on risk of hepatitis or cirrhosis in persons with and without chronic viral hepatitis. **Clinical Gastroenterology and Hepatology**, v. 14, n. 9, p. 1347-1355. e4, 2016.

HUGHES, M. F. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. **Toxicology Letters**, v. 133, n. 1, p. 1–16, 2002.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). Dados sobre patrimônio cultural imaterial. Rio de Janeiro, 2022.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção da Pecuária Municipal 2023. Rio de Janeiro: IBGE, 2023. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br>. Acesso em: 1 abr. 2025.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. Trace Elements from Soil to Human. Berlin: **Springer-Verlag**, 2007.

KAUR, Sukhvinder; KAMLI, Majid Rasool; ALI, Arif. Role of arsenic and its resistance in nature. **Canadian journal of microbiology**, v. 57, n. 10, p. 769-774, 2011.

KLEIN, H. S. A formação do Brasil moderno: a experiência brasileira. São Paulo: **Editora Brasiliense**, 1989.

KUMAR, S. et al. Nitro-oxidative stress in plants under arsenic toxicity: mechanisms and mitigation strategies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, 2022.

LAKSO, J. U.; PEOPLES, S. A.; BAYER, D. E. Simultaneous determinations of MSMA and arsenic acid in plants. **Weed Science**, v. 21, n. 3, p. 166-169, 1973.

LANGARO, A. C.; NOHATTO, M. A.; PERBONI, L. T.; TAROUÇO, C. P.; AGOSTINETTO, D. Alterações fisiológicas na cultura do tomateiro devido à deriva simulada de herbicidas. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v. 13, n. 1, p. 40-46, 2014.

LEBECK, J. Regulation of glycerol metabolism: Role of lipid and glucose metabolism and aquaglyceroporins. **Current Opinion in Clinical Nutrition and Metabolic Care**, v. 17, n. 3, p. 255–260, 2014.

LI, R. Y. et al. The role of aquaporins and transporters in arsenic uptake and translocation. **Plant, Cell & Environment**, v. 39, n. 8, p. 1811–1821, 2016.

LIBRADO, P. et al. The origins and spread of domestic horses from the Western Eurasian steppes. **Nature**, [S. l.], v. 598, p. 634–640, 2021. DOI: 10.1038/s41586-021-04018-9.

LIU, W. J. et al. Arsenic accumulation and metabolism in rice. **Frontiers in Bioscience**, v. 3, p. 1351–1360, 2011.

LIU, Yibo et al. Involvement of exogenous arsenic-reducing bacteria in root surface biofilm formation promoted phytoextraction of arsenic. **Science of The Total Environment**, v. 858, p. 160158, 2023.

LIU, Z. et al. A novel pathway for arsenic uptake and detoxification in mammals through aquaglyceroporins. **Journal of Biological Chemistry**, v. 277, n. 27, p. 23494–23501, 2006a.

LIU, Z. et al. Arsenic transport by mammalian aquaglyceroporins AQP7 and AQP9. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 99, n. 9, p. 6053–6058, 2006b.

LOPES, R. R.; PROCÓPIO, S. O.; RODRIGUES, B. H. Controle químico de plantas daninhas em pastagens: seletividade e eficácia de herbicidas. **Revista Ceres**, v. 59, n. 4, p. 521–528, 2012.

MA, J. F. et al. Transporters of arsenite in rice and their role in arsenic accumulation in rice grain. In: **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, n. 29, p. 9931–9935, 2008.

MA, J. F. et al. Transporters of arsenite in rice and their role in arsenic accumulation in rice grain. In: **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, n. 29, p. 9931–9935, 2008.

MANDAL, Badal K.; SUZUKI, Kazuo T. Arsenic round the world: a review. **Talanta**, v. 58, n. 1, p. 201–235, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00268-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00268-0). Acesso em: 06 abr. 2025.

MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). Estatísticas sobre a equideocultura no Brasil. Brasília, 2021.

Rocha, Flávio J. P., Carmo, Orlando R. R. **Mapa pedológico do Estado de São Paulo: revisado e ampliado / coordenação técnica**. São Paulo: SMA; Instituto Florestal, 2017. Disponível em: [https://smastr16.blob.core.windows.net/inflorestal/2017/11/MAPA-PEDOLOGICO\\_SP\\_ROSSI\\_2017.pdf](https://smastr16.blob.core.windows.net/inflorestal/2017/11/MAPA-PEDOLOGICO_SP_ROSSI_2017.pdf). Acesso em: 06 abr. 2025.

MARTINEZ, F. J., et al. "Environmental and animal health risks associated with arsenic use in agriculture." Toxicology and Environmental Health Review, 2021 **USEPA**. (2006). Revised reregistration eligibility decision for MSMA, DSMA, CAMA, and cacodylic acid.

MINER, P.; COHEN, S. Fate of <sup>14</sup>C-MSMA in a soil column study simulating herbicide use environments. **Journal of Environmental Quality**, v. 52, n. 3, p. 730–740, 2023. Disponível em: <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jeq2.20465>. Acesso em: 11 maio 2025.

MISHRA, S. et al. Arsenic toxicity in plants: physiological, biochemical and molecular aspects. **Environmental and Experimental Botany**, v. 134, p. 104–120, 2017.

MISHRA, S. et al. Arsenic toxicity in plants: physiological, biochemical and molecular aspects. **Environmental and Experimental Botany**, v. 134, p. 104–120, 2017.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Applied Statistics and Probability for Engineers. 6. ed. **Hoboken**: Wiley, 2014.

MOREIRA, G. R., et al. "Tifton 85: manejo e utilização em sistemas de produção de equinos." **Acta Scientiarum Animal Sciences**, 2021.

MUKHOPADHYAY, R. et al. Aquaglyceroporins: generalized metalloid channels. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects**, v. 1840, n. 5, p. 1583–1591, 2014.

NABI, Aarifa et al. A comprehensive review of adaptations in plants under arsenic toxicity: physiological, metabolic and molecular interventions. **Environmental Pollution**, v. 290, p. 118029, 2021.

NABI, Aarifa et al. Arsenic toxicity induced changes in growth, photosynthetic pigments, antioxidant machinery, essential oil, menthol and other active constituents of menthol mint (*Mentha arvensis* L.). **Journal of Essential Oil Bearing Plants**, v. 22, n. 5, p. 1333–1348, 2019.

NRC (National Research Council). Nutrient Requirements of Horses, 6th rev. ed. Washington, DC. **National Academy Press**, 2007.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (U.S.). Arsenic: Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants. Washington, D.C.: **National Academy of Sciences**, 1977. Disponível em: . Acesso em: 5 abr. 2025.

NRIAGU, J. O. Arsenic poisoning through the ages. In: NRIAGU, J. O. (Ed.). Arsenic in the environment: Part I—Cycling and characterization. New York: **John Wiley & Sons**, 2002. p. 1–26.

OUTRAM, A. K. et al. The earliest horse harnessing and milking. **Science**, Washington, DC, v. 323, n. 5919, p. 1332–1335, 2009. DOI: 10.1126/science.1168594.

PANDEY, Sarita; RAI, Rashmi; RAI, Lal Chand. Biochemical and molecular basis of arsenic toxicity and tolerance in microbes and plants. In: Handbook of arsenic toxicology. **Academic Press**, 2023. p. 709–759.

PEREIRA, J. L.; CARVALHO, S. J. P. Efeitos de herbicidas na microbiota do solo: implicações para a sustentabilidade agrícola. **Revista Brasileira de Agroecologia**, Cruz Alta, v. 9, n. 2, p. 49–60, 2014. Disponível em: <https://revistas.aba-agroecologia.org.br/index.php/rbagroecologia/article/view/17810>. Acesso em: 1 abr. 2025.

RATNAIKE, R. N. (2003). "Acute and chronic arsenic toxicity." **Postgraduate Medical Journal**, 79(933), 391–396.

RAY, P. et al. Arsenic uptake and accumulation by plants: physiological, biochemical, and molecular aspects. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 10, n. 2, p. 427–444, 2013.

RESENDE, R. M. S. et al. Práticas de manejo de pastagens no Brasil: desafios e perspectivas. **Embrapa Gado de Leite** – Documentos, n. 192, 2015. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br>. Acesso em: 31 mar. 2025.

RIOLA, M. F. Elementary Statistics. 13. ed. **Boston Pearson**, 2021.

ROBINSON, Edward L. Arsenic in soil with five annual applications of MSMA. **Weed Science**, v. 23, n. 5, p. 341-343, 1975.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. Guia de herbicidas. 7. ed. Londrina: **Edição dos autores**, 2018.

ROSSI, Marcio et al. **Mapa pedológico do Estado de São Paulo**: revisado e ampliado. 2017.

SANTOS, M. E. R. et al. Seleção alimentar de equinos em pastagem de *Cynodon dactylon* cv. Tifton 85 consorciada com *Brachiaria decumbens*. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v. 36, n. 1, p. 248–254, 2007. DOI: 10.1590/S1516-35982007000100031.

SHAO, Junli et al. Effects of dietary arsenic exposure on liver metabolism in mice. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 274, p. 116147, 2024.

SHILA, S. et al. Protective effect of melatonin against arsenic-induced oxidative stress in rat brain. **Journal of Pineal Research**, v. 37, n. 4, p. 251–256, 2004.

SHRI, M. et al. Effect of arsenic on growth, oxidative stress, and antioxidant system in rice seedlings. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, n. 4, p. 1102–1110, 2009.

SINGH, Harminder Pal et al. Arsenic-induced root growth inhibition in mung bean (*Phaseolus aureus* Roxb.) is due to oxidative stress resulting from enhanced lipid peroxidation. **Plant Growth Regulation**, v. 53, p. 65-73, 2007.

SILVA, A. F. da et al. Manejo de plantas daninhas: desafios e perspectivas. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 19, e753, 2020. Disponível em: . Acesso em: 5 abr. 2025.

Silva, C. F., & Souza, R. A. "Impactos da invasão de *Brachiaria* spp. em pastagens de alta qualidade no Brasil." **Journal of Pasture Ecology**, 2020.

SILVA, D. J. et al. Potencial produtivo e valor nutritivo de gramíneas do gênero *Cynodon* spp. para equinos. **Acta Scientiarum. Animal Sciences**, Maringá, v. 31, n. 4, p. 379–385, 2009. DOI: 10.4025/actascianimsci.v31i4.4876.

SILVA, J. R., & Campos, T. L. "Uso off-label de herbicidas em sistemas de produção: desafios e regulamentações." **Revista Brasileira de Agroquímica**, 2021.

SILVA, J. R.; MENDES, K. F.; LUCHINI, L. Destino ambiental de herbicidas: mecanismos de dissipação e impactos. **Revista Brasileira de Herbicidas**, Londrina, v. 6, n. 3, p. 104–114, 2007. DOI: 10.7824/rbh.v6i3.97.

SILVA, S. R. et al. Impacto das plantas daninhas na produtividade das forrageiras em sistemas de pastagem. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 19, n. 2, p. e20102, 2020. DOI: <https://doi.org/10.7824/rbh.v19i2.710>.

SINHA, S. et al. Arsenic-induced changes in plant morphology, physiology, and genetics. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 251, 2023.

SMEDLEY, P. L.; KINNIBURGH, D. G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 17, n. 5, p. 517–568, 2002. DOI: 10.1016/S0883-2927(02)00018-5.

SMITH, A. H. et al. Arsenic in drinking water. *Environmental Health Perspectives*, Washington, DC, v. 110, n. Suppl. 1, p. 45–67, 2002. DOI: 10.1289/ehp.02110s145.

SMITHS, R. L., et al. "Toxicological effects of arsenic in horses: A comprehensive review." **Equine Veterinary Journal**, 2018.

SONG, W. Y. et al. Arabidopsis PCR2 is a zinc exporter involved in both zinc extrusion and long-distance zinc transport. **The Plant Cell**, v. 22, n. 7, p. 2237–2252, 2010.

SOUZA LIMA, R. C.; CINTRA, F. M. O cavalo no Brasil e seu papel no agronegócio. Brasília: **MAPA/Escola Nacional de Gestão Agropecuária – Enagro**, 2016.

Souza, R. F., et al. "Eficácia do MSMA no controle de *Brachiaria* spp. em pastagens de *Cynodon dactylon*." **Journal of Weed Science**, 2020.

STYBLO, M. et al. Comparative toxicity of trivalent and pentavalent inorganic and methylated arsenicals in rat and human cells. **Archives of Toxicology**, v. 69, n. 5, p. 301–306, 1995.

TANG, S. R.; YOUNG, S. D.; HONG, L. Toxicity and bioavailability of arsenic in soil–plant systems. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 37, n. 5, p. 785–803, 2002.

TERRAVERDE. Bula do produto Ancosar® 720. 2020. Disponível em: <https://s3.sa-east-1.amazonaws.com/bd-sp.canaldapeca.com.br/Terraverde/Bulas/14-05-2020/7213689.PDF> Acesso em: 5 abr. 2025.

THOMAS, D. J., WATERS, S. B., & STYBLOS, M. (2004). "Elucidating the pathway for arsenic methylation." **Toxicology and Applied Pharmacology**, 198(3), 319-326.

UNITED STATES. National Institutes of Health. *PubChem Compound Database*. Bethesda: **National Library of Medicine**, 2025. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. Acesso em: 06 abr. 2025.

TRIOLA, M. F. Elementary Statistics. 13. ed. **Boston Pearson**, 2021.

VALENZUELA, O. L. et al. Urinary methylated arsenic species in a population chronically exposed to arsenic in drinking water in northern Mexico. **Environmental Health Perspectives**, v. 117, n. 5, p. 782–788, 2009.

VIEIRA, D. P. Soro antiofídico: importância e produção nacional. **Revista Brasileira de Toxicologia**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 21–26, 2011.

VYAS, S.; GARG, M. Arsenic metabolism and toxicity: a review of recent advances. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 60, p. 1–10, 2018.

WANG, Peitong et al. Arsenate induced chlorosis 1/translocon at the outer envelope membrane of chloroplasts 132 protects chloroplasts from arsenic toxicity. **Plant physiology**, v. 178, n. 4, p. 1568-1583, 2018.

WINSKI, S. L.; CARTER, D. E. Arsenate uncouples mitochondrial oxidative phosphorylation in isolated rat hepatocytes. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 96, n. 3, p. 535–544, 1988.

(WHO (2005) Water sanitation and health. Guidelines for drinking water quality. 3rd edn. World Health Organization) EPA, I. Drinking water parameters microbiological, chemical, and indicator parameters in the 2014 drinking water regulations: johnstown castle estate wexford. Ireland;. 2021.

WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. Preventing disease through healthy environments: exposure to arsenic: a major public health concern. 2019.

WSSA – WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. Economic impact of weeds and weed control in the United States: the cost of weeds. 2016. Disponível em: <https://wssa.net/wp-content/uploads/WSSA-Economic-Impact-of-Weeds.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2025

YAZDANPANAHAH-RAVARI, S. et al. Phytotoxicity of arsenic: implications for plant growth and productivity. **Plant Science**, v. 325, 2022.

YU, Jialin; MCCULLOUGH, Patrick E.; CZARNOTA, Mark A. Selectivity and fate of monosodium methylarsenate in bermudagrass, centipedegrass, and seashore paspalum. **Crop Science**, v. 57, n. S1, p. S-322-S-330, 2017.

ZAIDI, S.; HAYAT, S.; PICHTEL, J. Arsenic-induced plant stress: Mitigation strategies and omics approaches to alleviate toxicity. **Plant Physiology and Biochemistry**, p. 108811, 2024.

ZANINE, A. M.; SANTOS, E. M.; FERREIRA, D. J. Controle químico de plantas invasoras em pastagens. **Revista Científica de Produção Animal**, v. 13, n. 1, p. 42–52, 2011.

ZAR, J. H. Biostatistical Analysis. 5. ed. Upper Saddle River: **Pearson Prentice Hall**, 2010.

ZHANG, J. et al. Mechanisms of arsenic efflux in *Pteris vittata*: a model for arsenic hyperaccumulation and tolerance in plants. **Plant Physiology**, v. 183, n. 4, p. 1764–1773, 2020.

ZHANG, J. et al. Roles of phytochelatins and metallothioneins in heavy metal detoxification and accumulation in plants. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 132, p. 1–8, 2018.

ZHANG, J. et al. Roles of phytochelatins and metallothioneins in heavy metal detoxification and accumulation in plants. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 132, p. 1–8, 2018.

ZHONG, Gaolong et al. Combined effect of arsenic and polystyrene-nanoplastics at environmentally relevant concentrations in mice liver: activation of apoptosis, pyroptosis and excessive autophagy. **Chemosphere**, v. 300, p. 134566, 2022.

ZULFIQAR, U.; ASHRAF, M. Arsenic-induced damage to photosynthetic apparatus in plants. **Photosynthetica**, v. 60, n. 2, p. 145-157, 2022.

MINER, P.; COHEN, S. *Fate of 14C-MSMA in a soil column study simulating herbicide use environments*. **Journal of Environmental Quality**, v. 52, n. 3, p. 730–740, 2023. Disponível em: <https://acess.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jeq2.20465>. Acesso em: 11 maio 2025.

## 11. ANEXO



Universidade Federal de São Carlos

Comissão de Ética no  
Uso de Animais

### CERTIFICADO

Certificamos que a proposta intitulada "DETECÇÃO DO ARSÊNIO NAS PLANTAS, SOLO E EQUINOS APÓS O USO DO HERBICIDA M.S.M.A (MONOMETIL ARSENATO DE SÓDIO) PARA CONTROLE DE PLANTAS INVASORAS EM PASTAGENS DE EQUINOS", protocolada sob o CEUA nº 5503040324 (06/00004), sob a responsabilidade de **Mário Cesar Garcia Duarte** - que envolve a produção, manutenção e/ou utilização de animais pertencentes ao filo Chordata, subfilo Vertebrata (exceto o homem), para fins de pesquisa científica ou ensino - está de acordo com os preceitos da Lei 11.794 de 8 de outubro de 2008, com o Decreto 6.899 de 15 de julho de 2009, bem como com as normas editadas pelo Conselho Nacional de Controle da Experimentação Animal (CONCEA), e foi **APROVADA** pela Comissão de Ética no Uso de Animais da Universidade Federal de São Carlos (CEUA/UFSCAR) na reunião de 05/06/2024.

We certify that the proposal "DETECTION OF ARSENIC IN PLANTS, SOIL AND HORSES AFTER USE OF MSMA (MONOSODIUM METHANARSENATE) FOR WEED CONTROL IN EQUINE PASTURES", utilizing 16 Equines (males and females), protocol number CEUA 5503040324 (06/00004), under the responsibility of **Mário Cesar Garcia Duarte** - which involves the production, maintenance and/or use of animals belonging to the phylum Chordata, subphylum Vertebrata (except human beings), for scientific research purposes or teaching - is in accordance with Law 11.794 of October 8, 2008, Decree 6899 of July 15, 2009, as well as with the rules issued by the National Council for Control of Animal Experimentation (CONCEA), and was **APPROVED** by the Ethic Committee on Animal Use of the Federal University of São Carlos (CEUA/UFSCAR) in the meeting of 06/05/2024.

Finalidade da Proposta: **Pesquisa**

Vigência da Proposta: de 01/2024 a 12/2024 Área: **Ciências Ambientais**

Origem: **Não se Aplica**

Espécie: **Equídeos**

sexo: **Machos e Fêmeas**

Idade: **3 a 18 anos**

Quantidade: **16**

Linhagem: **SRD**

Peso: **350 a 550 kg**

São Carlos, 16 de julho de 2024

Prof. Dr. Luiz Fernando Takase  
Presidente da Comissão de Ética no Uso de Animais  
Universidade Federal de São Carlos

Profa. Dra. Luciana Thie Seki Dias  
Vice-presidente da Comissão de Ética no Uso de Animais  
Universidade Federal de São Carlos



