

## LIXIVIAÇÃO DO AMETRYN E METRIBUZIN COMUMENTE APLICADOS EM DIFERENTES SOLOS CULTIVADOS COM CANA-DE-AÇÚCAR

MENDES, K. F. (CENA – USP, Piracicaba/SP – kassio\_mendes\_06@hotmail.com), CHRISTOFFOLETI, P. J. (ESALQ – USP, Piracicaba/SP - pedrochristoffoleti@gmail.com), TORNISIELO, V. L. (CENA – USP, Piracicaba/SP - vltornis@cena.usp.br), DIAS, A. C. R. (UNEMAT, Cáceres/MT – anacarolina.r.dias@gmail.com)

**RESUMO:** A lixiviação é o movimento descendente dos herbicidas na matriz do solo. Para tanto, objetivou-se avaliar o potencial de lixiviação dos herbicidas ametryn e metribuzin utilizando colunas de solo em cinco classes de solos cultivados com cana-de-açúcar, além de avaliar a existência de associação da lixiviação entre o teor de argila, CTC, MO e CO dos solos. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP, nos classificados como Latossolo Vermelho eutrófico (LVe), Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd), Nitossolo Háplico eutrófico (NXe), Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico (PVAe) e Neossolo Quartzarenico órtico (RQo). Foram utilizadas duas colunas para cada tipo de solo, sendo aplicada uma solução de aproximadamente 200 µL contendo 785 e 380 µg i.a. por coluna com radioatividade de 18.500,00 e 20.283,48 Bq para os herbicidas ametryn e metribuzin, respectivamente. Os resultados foram expressos em porcentagem da radioatividade encontrada no lixiviado e em cada segmento da coluna, em relação à radioatividade inicialmente aplicada. De acordo com os valores obtidos para todos os solos, os herbicidas apresentaram ordem decrescente para lixiviação: metribuzin > ametryn, evidenciando que os herbicidas estudados apresentam maior ou menor lixiviação de acordo com as propriedades físico-químicas dos solos. A lixiviação do ametryn e do metribuzin não apresentou associação significativa entre o teor de argila, MO, CTC e CO, ou seja, neste estudo essas variáveis não explicaram a lixiviação destes herbicidas.

**Palavras-chave:** pré-emergentes, propriedades físico-químicas, espectrometria de cintilação líquida.

### INTRODUÇÃO

Devido a aplicações agrícolas de herbicidas, as águas superficiais e subterrâneas são muito contaminadas por estes, em função do escoamento superficial e lixiviação no solo (Rozemeijer e Broers, 2007). De acordo com Monquero et al. (2008) nas áreas próximas ao cultivo de cana-de-açúcar registra-se maior ocorrência de resíduos de herbicidas constatado por vários estudos em áreas próximas a grandes cultivos de cana-de-açúcar.

O processo de lixiviação é a principal forma de transporte das moléculas não-voláteis e solúveis em água no solo. Essas moléculas se movimentam no perfil do solo, juntamente com o fluxo de água, pela diferença de potencial da água entre dois pontos (Prata et al., 2003). A lixiviação é influenciada pelas condições do solo (textura, teor de matéria orgânica, os nutrientes, os cátions e o pH), o ambiente (temperatura, umidade e luz solar) e as características do herbicida (solubilidade em água, coeficiente de sorção, pressão de vapor e as características químicas).

Diante do exposto, objetivou-se com o presente estudo avaliar o potencial de lixiviação dos herbicidas ametryn e metribuzin utilizando colunas de solo em cinco classes de solos cultivados com cana-de-açúcar, além de avaliar a existência de associação da lixiviação entre o teor de argila, capacidade de troca de cátions (CTC), matéria orgânica (MO) e carbono orgânico (CO) dos solos.

## MATERIAL E MÉTODOS

As cinco classes de solos, utilizados nos experimentos foram coletados em canaviais na região de Piracicaba - SP, nas áreas da Usina Iracema, sendo coletados na camada de 0 a 0,10 m de profundidade, com limpeza da camada vegetal que cobre o solo. As amostras de solo foram secas ao ar e peneiradas em malhas de 1,7 mm, sendo armazenado em temperatura ambiente em sacos plásticos devidamente identificados (Tabela 1).

Tabela 1. Atributos físicos e químicos dos solos utilizados nos experimentos, da região de Piracicaba – SP.

Parâmetros	Solos*				
	LVe	LVA <sub>d</sub>	NXe	PVA <sub>e</sub>	RQ <sub>o</sub>
Areia (g kg <sup>-1</sup> )	182	122	582	561	886
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	729	754	302	327	101
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	89	124	116	112	13
pH (CaCl <sub>2</sub> )	5,09	4,45	5,93	5,11	4,96
SB (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	66,4	57,1	139,4	39,2	22,4
CTC (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	104,4	127,8	148,3	62,6	44,4
MO (g kg <sup>-1</sup> )	32	18	21	27	34
CO (g kg <sup>-1</sup> )	18	10	12	16	20

\*LVe = Latossolo Vermelho eutrófico; LVA<sub>d</sub> = Latossolo Vermelho Amarelo distrófico; NXe = Nitossolo Háplico eutrófico; PVA<sub>e</sub> = Argissolo Vermelho Amarelo eutrófico; RQ<sub>o</sub> = Neossolo Quartzarenico órtico. Fonte: Departamento de Ciência do Solo – ESALQ, Piracicaba-SP.

Foram utilizadas duas colunas para cada tipo de solo, sendo aplicada uma solução de aproximadamente 200 µL contendo 785 e 380 µg i.a. por coluna com radioatividade de 18.500,00 e 20.283,48 Bq para o ametryn e o metribuzin, respectivamente. Cinco estudos foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP, utilizando os herbicidas ametryn e metribuzin de acordo com o método da OECD (2002).

As colunas de solo (0,50 m de altura) foram preparadas fechando a ponta das mesmas com lã de quartzo, preenchendo a parte cônica com areia de quartzo lavada. As amostras de solo condicionadas nas colunas foram pesadas para se controlar a reprodutibilidade do processo de empacotamento das colunas, de maneira que foi utilizado 637,9 g para o solo LVe; 696,1 g do LVA<sub>d</sub>; 917,17 g do NX<sub>e</sub>; 853,3 g do PVA<sub>e</sub> e 951,9 g do RQ<sub>o</sub>.

As colunas de solo foram colocadas no interior de uma proveta de 2 L sendo umedecidas lentamente com fluxo ascendente de uma solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> de maneira que o nível da solução não ficou 0,10 m maior que a frente de molhamento da amostra de solo. Foram aplicados 200 ou 250 µL de uma solução contendo o herbicida radiomarcado mais produto técnico ou analítico por coluna de solo, aplicado diretamente sobre o solo úmido no topo de cada coluna. Após a aplicação, a superfície da amostra de solo foi coberta com um disco de lã de quartzo, encaixando um funil invertido, onde foi conectado um tubo pela qual a solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> passava.

A cada 12 horas foram coletadas três alíquotas de 10 mL do lixiviado adicionadas a 10 mL de solução insta-gel para medição no Espectrômetro de Cintilação Líquida. Após 48 horas da aplicação dos herbicidas radiomarcados, as colunas de vidro foram retiradas do suporte e as amostras de solo foram retirados das colunas injetando-se ar na ponta da coluna para forçar a saída de solo, que foi cortado em 6 secções de tamanhos iguais. As amostras de solo foram secas ao ar, pesadas, maceradas e homogeneizadas. Três sub-amostras (0,2 g) de cada camada de solo seco foram oxidadas em oxidador biológico para quantificação da radioatividade total (%).

Com relação à análise estatística dos dados, preliminarmente à análise de variância foi avaliada a pressuposição de normalidade dos erros. No caso de efeitos significativos, tendo sido arbitrado o nível de significância de 5%, foi aplicado o teste t, ajustado para Tukey para comparações múltiplas de médias dos efeitos significativos. Modelos de regressão linear múltipla foram desenvolvidos com base no método "stepwise" de seleção de variáveis para avaliar a associação da lixiviação com as características dos solos (teor de argila, CTC, MO e CO).

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os balanços de massa para todos os herbicidas estudados no final dos experimentos estão dentro de 90 e 110%, estando de acordo com a OECD (2002) validando todos os estudos (Tabela 2). Ressaltando que o ametryn e o metribuzin apresentaram lixiviação menor do que 1% dentro do total lixiviado da radioatividade aplicada nas colunas de todas as classes de solos estudadas. No solo RQ<sub>o</sub> foi relatado maior lixiviação comparado com os demais solos para o metribuzin, com exceção do ametryn (Tabela 2). Segundo Nicholls

(1988) a lixiviação é maior em solos de textura arenosa que em solos siltosos ou argilosos.

Tabela 2. Recuperação\* do <sup>14</sup>C-ametryn e <sup>14</sup>C-metribuzin dos estudos de lixiviação para os solos LVe, LVAd, NXe, PVAe e RQo.

Solos*	Total lixiviado (%)	Total oxidado (%)	Total recuperado (%)
ametryn			
LVe	0,04	103,35	103,39
LVAd	0,03	106,53	106,57
NXe	0,04	108,65	108,69
PVAe	0,04	103,85	103,89
RQo	0,04	103,12	103,16
metribuzin			
LVe	0,10	104,62	104,72
LVAd	0,11	106,63	106,74
NXe	0,12	92,40	92,52
PVAe	0,07	96,65	96,73
RQo	0,14	101,81	101,95

\*Média de duas repetições (duas colunas para cada tipo de solo).

De acordo com os valores obtidos para todos os solos, os herbicidas apresentaram ordem decrescente para lixiviação: metribuzin > ametryn, evidenciando que os herbicidas estudados apresentam maior ou menor lixiviação de acordo com as propriedades físico-químicas dos solos.

Para o metribuzin a radioatividade foi encontrada nas diferentes profundidades, exceto na camada de 25-30 cm de profundidade (Tabela 3). O metribuzin por apresentar alta solubilidade em água (1100 ppm a 20°C), fraca força de sorção ( $K_{oc}$  de 60 mL g<sup>-1</sup> de solo) e constante de dissociação (pKa) de 1,0, ou seja, no pH dos solos estudados (pH variando de 4,45 a 5,93 – Tabela 1), o metribuzin está predominantemente na forma molecular, estando mais disponível na solução do solo, chegando assim na camada de 25-30 cm da coluna. Portanto, vale destacar que a presença de matéria orgânica nos solos podem também favorecer o aumento de sorção, conseqüentemente, a menor lixiviação do metribuzin (López-Piñeiro et al., 2013).

A radioatividade do ametryn foi relatada nas diferentes camadas, com exceção das camadas mais profundas (20-30 cm) (Tabela 3). Andrade et al. (2010) encontraram que a lixiviação do ametryn foi influenciada pela intensidade de chuva, pelo teor de matéria orgânica e pelo pH dos Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo utilizados com pastagens no Brasil.

A lixiviação do ametryn e metribuzin não apresentou associação significativa (15% de significância para entrar no modelo de regressão) entre o teor de argila, MO, CTC e CO, ou seja, neste estudo essas variáveis não se associaram a lixiviação destes herbicidas.

Tabela 3. Radioatividade recuperada\* após oxidação em relação à radioatividade aplicada, nas diferentes profundidades para os solos LVe, LVAd, NXe, PVAe e RQo.

Solos	Profundidades					
	0-5 cm	5-10 cm	10-15 cm	15-20 cm	20-25 cm	25-30 cm
ametryn (%)						
LVe	98,33	4,89	0,14	0,00	0,00	0,00
LVAd	89,90	16,11	0,50	0,00	0,00	0,00
NXe	87,22	20,23	1,20	0,00	0,00	0,00
PVAe	87,84	12,05	3,80	0,16	0,00	0,00
RQo	96,07	6,56	0,48	0,02	0,00	0,00
metribuzin (%)						
LVe	75,05	18,23	10,64	0,72	0,00	0,00
LVAd	40,58	20,09	32,70	13,03	0,24	0,00
NXe	52,36	11,71	14,79	10,76	2,78	0,00
PVAe	30,40	20,75	38,72	6,80	0,00	0,00
RQo	25,78	24,31	26,64	24,91	0,18	0,00

Média de duas repetições (duas colunas) de cada solo em relação à radioatividade aplicada.

## CONCLUSÃO

Os herbicidas apresentaram ordem decrescente para lixiviação em todos os solos: metribuzin > ametryn, evidenciando maior ou menor lixiviação de acordo com as propriedades físico-químicas dos solos. A lixiviação do ametryn e do metribuzin não apresentou associação significativa entre o teor de argila, MO, CTC e CO, ou seja, neste estudo essas variáveis não explicaram a lixiviação destes herbicidas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, S.R.B. et al. Lixiviação do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v.28, n.3, p.655-663, 2010.
- LÓPEZ-PIÑEIRO, A. et al. Sorption, leaching and persistence of metribuzin in Mediterranean soils amended with olive mill waste of different degrees of organic matter maturity. **Journal Environmental Management**, v.122, p.76-84, 2013.
- MONQUERO, P.A. et al. Lixiviação de clomazone + ametryn, diuron + hexazinona e isoxaflutole em dois tipos de solo. **Planta Daninha**, v.26, n.3, p.685-691, 2008.
- NICHOLLS, P.H. Factors influencing entry of pesticides into soil water. **Pesticide Science**, v.22, n.1, p.123-137, 1988.
- OECD - ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Leaching in Soil Columns**. October. 2002. 15 p. (OECD Guidelines for Testing of Chemicals – Revised Proposal for a New Guideline, 312).
- PRATA, F. et al. Glyphosate sorption and desorption in soils with different phosphorous levels. **Scientia Agricola**, v.60, n.1, p.175-180, 2003.
- ROZEMEIJER, J.C.; BROERS, H.P. The groundwater contribution to surface water contamination in a region with intensive agricultural land use (Noord-Brabant, The Netherlands). **Environmental Pollution**, v.148, n.3, p.695-706, 2007.