

## PERSISTÊNCIA E FITORREMEDIÇÃO DO PICLORAM EM DOIS SOLOS BRASILEIROS

SILVA; L. O. C.<sup>1</sup>, FARIA, A. T.<sup>2</sup>, ROCHA; P. R. R.<sup>3</sup>, FELIPE; R. S.<sup>4</sup>, SILVA; A. A.<sup>5</sup>, D'ANTONINO; L.<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Viçosa, (31)3899-1164, leandra.silva@ufv.br.

<sup>2</sup>Universidade Federal de Viçosa, (31)3899-1164, autieresteixeira@yahoo.com.br.

<sup>3</sup>Universidade Federal de Viçosa, (31)3899-2617, paulo.rocha@ufv.br.

<sup>4</sup>Universidade Federal de Viçosa, (31)3899-2617, rafael.felipe@ufv.br

<sup>5</sup>Universidade Federal de Viçosa, (31)3899-3255, aasilva@ufv.br.

<sup>6</sup>Universidade Federal de Viçosa, (31)3899-1139, leonardo@ufv.br.

### Resumo

A fitorremediação de solos contaminados por herbicidas representa importante área a ser investigada, uma vez que esses compostos são amplamente utilizados na agricultura no controle de plantas daninhas, e apresentam risco de contaminação do solo e água. Objetivou-se com este trabalho avaliar a capacidade da *Eleusine coracana* em remediar solos contaminados com picloram e determinar a meia-vida desse herbicida em Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) e em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA). Para isso os teores do picloram nos referidos solos, cultivados ou não com a espécie foram quantificados a intervalos de 15 dias até aos 200 dias após aplicação do herbicida (DAH), utilizando-se a técnica de cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE), com detector UV-Vis a 254 nm. O método utilizado para extração do herbicida do solo, foi o otimizado e validado por Assis (2009). Concluiu-se que os solos estudados apresentaram características distintas quanto à persistência do picloram, sendo encontrados valores de meia-vida de 99 e 151 dias no LVA e PVA respectivamente e que a *Eleusine coracana* foi eficiente na descontaminação desses solos. A espécie reduziu em 56,6% e 49% o tempo dias para se atingir a meia-vida do picloram no LVA e PVA respectivamente em comparação com os solos sem cultivos. Estes resultados confirmam a ação fitorremediadora de *E. coracana* em solos contaminados com picloram evidenciada em testes biológicos realizados por Procópio et al. (2008).

**Palavras-chave:** meia-vida, herbicida, descontaminação do solo, cromatografia a líquido.

### Abstract

The phytoremediation of polluted soils for herbicides represents important area to be investigated, once those compositions are used thoroughly in the agriculture in the control of weeds, and they present risk of contamination of the soil and water. The objective of this work was to evaluate the capacity of the *Eleusine coracana* in to remedy polluted soils with picloram and to determine the half-life of that herbicide in Red-Yellow Ultisol (PVA) and Red-Yellow Latosol (LVA). For that, the concentrations of picloram in the soils, cultivated or not with the species, were quantified to intervals of 15 days to the 200 days after application of the herbicide (DAH), by high performance liquid chromatography (HPLC), with UV-vis detector to 254 nm. The method used for extraction of the herbicide of the soil, it was it optimized and validated by Assis (2009). It was concluded that the studied soils presented different characteristics as for the persistence of picloram, being found respectively values of half-lives of 99 and 151 days for LVA and PVA, and that the *Eleusine coracana* was efficient in the decontamination of those soils. The species reduced in 56,6% and 49% the time days to reach the half-life of the picloram respectively in LVA and PVA in comparison with the soils without cultivations. These results confirm the phytoremediation action of *E. coracana* in polluted soils with picloram evidenced in biological tests accomplished by Procópio et al. (2008).

**Key Words:** half-life, herbicide, soil decontamination, liquid chromatography.

## Introdução

A fitorremediação de solos contaminados por herbicidas representa importante área a ser investigada, uma vez que esses compostos são amplamente utilizados na agricultura no controle de plantas daninhas, e apresentam risco de contaminação do solo e da água. Herbicidas que permanecem por mais tempo no solo (longa meia-vida) e baixa sorção apresentam maior possibilidade de lixiviação no perfil dos solos. Outro agravante é que muitos desses produtos apresentam efeito residual longo, provocando fitotoxicidade em culturas sensíveis (*carryover*) semeadas em áreas onde foram utilizados. Todavia, a maioria das informações geradas até o momento é proveniente de pesquisas realizadas nos EUA e na Europa. No Brasil, as pesquisas nessa área devem ser aprofundadas (Silva et al., 2006). Pesquisas recentes realizadas por Carmo et al. (2008) e Procópio et al. (2008) demonstraram a tolerância da espécie capim-pé-de-galinha-gigante (*Eleusine coracana*), selecionada entre mais de 20 espécies, ao picloram e sua potencial capacidade em reduzir os teores deste herbicida no solo. Objetivou-se com este trabalho quantificar a capacidade da espécie *E. coracana* em acelerar a decomposição do picloram em dois solos brasileiros, Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) e, também determinar a meia-vida desse herbicida nos solos avaliados com e sem cultivo da espécie considerada remediadora por meio de análises cromatográficas.

## Material e métodos

O experimento foi conduzido em casa de vegetação. Utilizou-se a espécie com potencial fitorremediador *Eleusine coracana* e como substrato para o cultivo dois solos sem histórico de aplicação de herbicida, coletados na profundidade de 0-20 cm e peneirados em malha de 4 mm. As características físicas e químicas destes estão apresentadas nas Tabelas 1 e 2.

**Tabela 1.** Características químicas dos solos avaliados.

Solos	pH em H <sub>2</sub> O	MO	P	K	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	H + Al	SB	CTC (t)	CTC (T)	m	V
		Dag/kg g	--mg/dm <sup>3</sup> --					-----cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> -----				-----%-----	
LVA	4,6	3,4	1,3	12	1,5	0,2	0,0	8,75	0,23	1,73	8,98	87	3
PVA	5,6	3,3	8,1	134	0,0	3,0	0,9	3,30	4,24	4,24	7,54	0	56

**Tabela 2.** Características físicas dos solos avaliados.

Solos	Argila	Silte	Areia	Classificação Textural
	-----%-----			
LVA	61	9	30	Muito argiloso
PVA	43	24	33	Argiloso

Antes do preenchimento dos vasos, os solos foram adubados com N-P-K (04-14-18), sendo utilizados 1,25 kg e 2,5 kg da fórmula para 100 dm<sup>3</sup> de PVA e LVA, respectivamente. Essas quantidades foram calculadas com base nas análises dos solos, visando uniformizar a disponibilidade de nutrientes. Preencheram-se vasos, previamente recobertos com sacos polietileno de forma a não haver perdas por percolação do produto, com 2,80 kg dos solos em estudo e umedeceu-os próximo à capacidade de campo. Semeou-se dez sementes, por vaso, da espécie fitorremediadora em parte desses vasos e após a emergência destas, aplicou-se o picloram na dose de 240 g ha<sup>-1</sup> nos vasos com e sem o cultivo da planta. Estes vasos s foram mantidos em casa de vegetação e 24 horas após a aplicação do herbicida procedeu-se a coleta das primeiras amostras, sendo retirado todo o solo contido em dois vasos com ou sem o cultivo do capim-pé-de-galinha-gigante visando a quantificação do herbicida no tempo zero.. A seguir a cada intervalo de catorze dias, foram obtidas novas amostras da mesma forma, para análise dos teores de picloram. A extração do picloram foi realizada utilizando a técnica de extração sólido-líquido proposta por Cheng (1969), adaptada, otimizada e validada por Assis (2009), que consiste em medir uma massa de 2,00 g de solo, seco ao ar e peneirado em malha de 2,0 mm, em tubos plásticos de fundo cônico e tampa rosqueável, adicionar 20,0 mL de solução extratora de KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, agitar o frasco em agitador vortex por 10 segundos para a formação da suspensão e ajustar o pH desta para 7,0,

com solução KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Em seguida, submete-se o sistema a agitação vertical por 60 minutos e ao final o mesmo deve ser deixado em repouso por 10 minutos. Posteriormente, submetem-se os frascos à centrifugação por 10 minutos a 3.500 rpm, para a decantação das partículas e limpeza do extrato. Após estas etapas, 1,5 mL do sobrenadante é retirado e filtrado em membrana de 0,45 µm de poro em vidros vials e analisados por CLAE. Todas as análises foram realizadas em triplicata. A determinação do herbicida foi realizada utilizando-se um sistema de cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE), modelo Shimadzu LC 20AT, detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A), coluna de aço inox (Shimadzu VP-ODS Shim-pack 150 mm x 4,6 mm d.i.). As condições cromatográficas para a análise foram: fase móvel composta por solução aquosa de ácido acético a 4% e acetonitrila na proporção 85:15 (v/v), respectivamente; fluxo de 1,2 mL min<sup>-1</sup>; volume de injeção de 50 µL; comprimento de onda de 254 nm; e tempo de retenção de aproximadamente 8 minutos. Os dados obtidos foram submetidos a análise de regressão, sendo os coeficientes das equações testados pelo teste t a 5% de significância e a meia-vida determinada com base na equação exponencial de primeira ordem ajustada aos dados,  $C=C_0.e^{-kt}$ , onde C é a concentração após tempo t e C<sub>0</sub> a concentração inicial do herbicida.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas figuras 1 e 2 estão representadas as curvas de regressão, as equações e os coeficientes de determinação dos solos LVA e PVA, com e sem cultivo da espécie fitorremediadora.

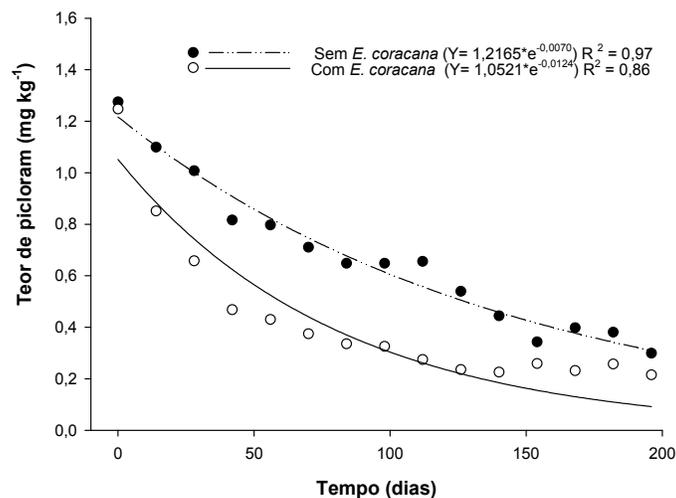


Figura 1. Teor de picloram no LVA em função do tempo em dias, com e sem o cultivo de *E. coracana*.

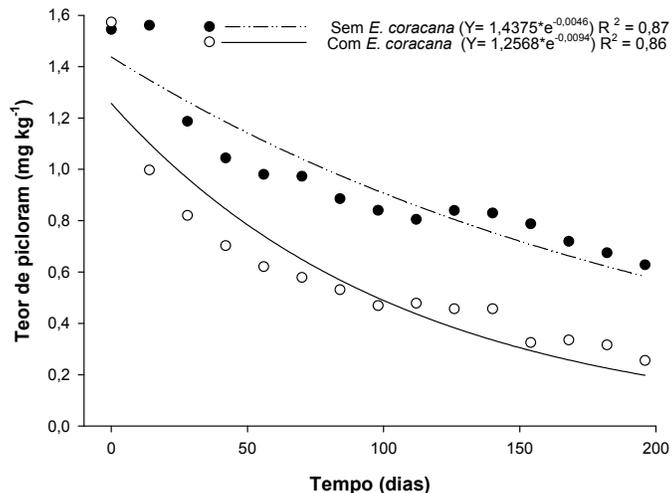


Figura 2. Teor de picloram no PVA em função do tempo em dias, com e sem o cultivo de *E. coracana*.

É possível observar nas figuras 1 e 2 que nos solos cultivados com *E. coracana*, os teores de picloram foram inferiores aos dos solos não cultivados, evidenciando a capacidade desta espécie em fitorremediar o herbicida. Resultados semelhantes foram observados por Procópio et al., (2008). Estes autores relatam a capacidade de remediação de *E. coracana* através de testes com espécies bioindicadoras. Observaram também que, a partir da densidade de 172 plantas/m<sup>2</sup>, não houve influência na eficácia da técnica remediadora. A competição intra-específica pode ser a causa do não aumento na eficiência, uma vez que o excesso de plantas pode acarretar limitação da exploração do solo, com conseqüente estabilização da interceptação, e, ou, remoção do herbicida pelo sistema radicular das plantas. No presente trabalho, utilizou-se densidade de 204 plantas/m<sup>2</sup>, sendo que o fenômeno da competição intra-específica pode ter influenciado a capacidade de remediação. Na tabela 3 é possível observar os valores de meia-vidas do picloram nas diferentes condições avaliadas.

**Tabela 3.** Meia-vidas (T<sub>1/2</sub>) do picloram nos solos LVA e PVA com e sem cultivo de *E. coracana*.

Solo	Cultivo de <i>E. coracana</i>	T <sub>1/2</sub> picloram (dias)
LVA	Sem	99
LVA	Com	56
PVA	Sem	151
PVA	Com	74

Verifica-se que o tempo de meia-vida foi menor em ambos os solos cultivados com *E. coracana*, reafirmando o potencial fitorremediador desta espécie. Os valores obtidos das meia-vidas dos solos sem cultivo estão de acordo com a literatura, que relata longa e variável persistência do picloram, com meia-vida de 20 a 300 dias, dependendo do tipo de solo e condições ambientais (Rodrigues e Almeida, 2005). Santos et al., (2006) encontraram resíduos de picloram no solo até 360 dias após a aplicação. D'Antonino et al. (2009) observaram efeitos tóxicos do herbicida sobre espécie indicadora cultivada em amostras coletadas até 150 dias após aplicação dos tratamentos, em condições de elevada precipitação pluvial. Esta variação indica a necessidade de se determinar a vida média desse herbicida em diferentes ambientes. O tempo de meia-vida foi maior no PVA em relação ao LVA. Estes solos apresentaram teores de matéria orgânica muito próximos (Tabela 1) e foram classificados como solos de textura argilosa (PVA) e muito argilosa (LVA) (Tabela 2). A degradação de picloram em solos é um processo altamente complexo devido à interferência de fatores ambientais, edáficos, químicos e microbiológicos; esses fatores agem geralmente juntos, podendo, porém, predominar um sobre o outro (Mantovani, 2007). A sorção de herbicidas à matéria orgânica do solo ocorre de forma heterogênea, em função dos mecanismos e da fração orgânica envolvida no processo sortivo, cujos índices podem não representar a realidade. A fonte orgânica, o clima, os minerais do solo e a população microbiana podem proporcionar a formação da diversidade de características dos compostos orgânicos do solo, os quais variam conforme sua polaridade, aromaticidade, disponibilidade de sítios hidrofóbicos e grupos funcionais. A presença de argilas de baixa atividade, os erros de estimativa dos teores de matéria orgânica e o desconhecimento da sorção específica de herbicidas por alguns argilominerais são alguns dos inúmeros fatores que devem ser considerados. A riqueza de variação das argilas e a formação de compostos argilominerais representam diferentes possibilidades de adsorção dos herbicidas a essas partículas. Em diversos casos, não ocorrem correlações entre a adsorção do herbicida e as concentrações de argila, conforme observações com herbicidas ácidos ou em altas concentrações de carbono orgânico (Silva et al., 2007). Em valores de pH comuns em solos tropicais utilizados na agricultura, 4,0 a 6,5 (pH > pKa), o picloram se comporta predominantemente como um herbicida ácido (pKa 2,3) e a maioria de suas moléculas se encontram na forma aniônica, sendo repelidas por cargas negativas predominantes na maioria dos solos (Oliveira Jr. e Regitano, 2007). Por este motivo, os herbicidas ácidos são normalmente menos sorvidos aos colóides do solo do que os herbicidas neutros ou básicos (Regitano et al., 2001). Os solos avaliados apresentaram pH acima do pKa do herbicida (Tabela 1), não sendo observada influência significativa desta característica na persistência do picloram nos solos avaliados. Conclui-se que os solos LVA e PVA apresentaram características distintas quanto a persistência do picloram e que a espécie *Eleusine coracana* apresentou eficiência em descontaminá-los. A possibilidade de utilização dessa espécie em programas de fitorremediação de áreas contaminadas por picloram mostra-se promissora, embora possa ser necessário mais de um cultivo para uma descontaminação eficiente.

## agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro.

## Literatura citada

CARMO, M.L.; et al.. Seleção de plantas para fitorremediação de solos contaminados com picloram. **Planta Daninha**, v. 26, p. 301-313, 2008.

CHENG, H. H. Extraction and colorimetric determination of picloram in soil. **J. Agr. Food Chem**, v. 17, n. 6, p. 1174-1175, 1969.

D'ANTONINO, L. et al. Efeitos de culturas na persistência de herbicidas auxínicos no solo. **Planta Daninha**, v. 27, n. 2, p. 371-378, 2009.

MANTOVANI E. C. **Modelagem de lixiviação do herbicida picloram através de lisímetro de drenagem sob vegetação de *Brachiaria decumbens***. Campinas, SP. 154 p. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) Faculdade de Engenharia Agrícola. Unicamp, Campinas, 2007.

OLIVEIRA JR, R.S. e REGINATO, B.R. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: FREITAS, F.C.L., KARAM,D., OLIVEIRA, O.F., PROCOPIO,S.O. SIMPÓSIO SOBRE MANEJO DE PLANTAS DANINHAS NO SEMI-ÁRIDO, I, 2007, Mossoró, **Anais ...**, Mossoró: 2007. p. 159-182.

PROCOPIO, S.O. et al. Fitorremediação de solo contaminado com picloram por capim-pé-de-galinha-gigante (*Eleusine coracana*). **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 32, p. 2517-2524, 2008.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 5.ed. Londrina: IAPAR, 2005. 591 p.

SANTOS, M.V. et al. Eficácia e persistência no solo de herbicidas utilizados em pastagem. **Planta Daninha**, v. 24, p. 391-398, 2006.

SILVA A. C.; MONQUERO P. A. FITORREMEDIAÇÃO DE HERBICIDAS. Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios - APTA - Pólo Regional da Alta Sorocabana, Centro de Ciências Agrárias/UFSCar, 2006. Disponível em: [http://www.aptaregional.sp.gov.br/artigo.php?id\\_artigo=201](http://www.aptaregional.sp.gov.br/artigo.php?id_artigo=201). Acesso em: 02 dez. 2008.

SILVA, A.A.; SILVA, J.F. Ed. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Ed. UFV, 2007. 367 p.

REGITANO J. B. et al. Atributos de solos tropicais e a sorção de imazaquin. **Scientia Agricola**, v.58, n.4, p.801-807, 2001.