

SORÇÃO DO PICLORAM EM SOLOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS

PASSOS, A. B. R. J. (UFV, Viçosa/MG - anabiapassos@yahoo.com.br), SOUZA, M. F. (UFV, Viçosa/MG - Freitasouza@yahoo.com.br), SARAIVA, D. T. (UFV, Viçosa/MG - douglas.saraiva@ufv.br), SILVA, D. V. (UFV, Rio Paranaíba/MG - danielvaladaos@yahoo.com.br), FARIA, A. T. (UFV, Viçosa/MG - autieresteixeira@yahoo.com.br), MARINHO, M. I. C. (UFV, Viçosa/MG - inescmarinho@yahoo.com.br), SILVA, A. A. (UFV, Viçosa/MG – aasilva@ufv.br)

RESUMO: O objetivo deste trabalho foi determinar a sorção do herbicida picloram em solos com diferentes características químicas e físicas. Para isto foi determinado o tempo de equilíbrio pelo método “Batch equilibrium” e posteriormente a sorção utilizando seis concentrações do picloram em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Os tubos contendo o solo com essas soluções foram agitados por 12 horas (tempo de equilíbrio determinado em ensaio preliminar) e o sobrenadante analisados por cromatografia líquida de alta eficiência. Concluiu-se que a sorção do picloram é influenciada pelo pH e teor de argila dos solos. Desse modo, dependendo dos atributos do solo ou de um manejo inadequado, como uma calagem excessiva, poderá ocorrer a liberação desse herbicida na solução do solo. Nesta condição, o picloram apresentará alto risco de ser lixiviado para camadas profundas do solo e vir a contaminar de águas subterrâneas.

Palavras-chave: cromatografia líquida, isotermas de Freundlich e impacto ambiental.

INTRODUÇÃO

Com a expansão do agronegócio, a utilização de agrotóxicos se tornou uma ferramenta indispensável, nos sistemas de produção agrícola, para o controle de pragas, doenças e plantas daninhas visando incrementos produtivos e redução nas perdas ocasionadas por estas. Todavia, a utilização desses compostos de modo indiscriminado representa alto risco de contaminação ambiental (VIVIAN et al., 2007). Dentre os agroquímicos utilizados na agricultura no Brasil, os herbicidas são os responsáveis pelo maior volume de comercialização em torno de 40,0% (SINDAG, 2011).

Os herbicidas devem ser usados de forma técnica e criteriosa, sempre buscando maximizar as suas vantagens e minimizar os seus riscos toxicológicos e ambientais, pois alguns herbicidas podem permanecer ativos no solo por período maior do que o ciclo da cultura na qual foi aplicado. Isso pode provocar intoxicação em culturas sucessivas (*carryover*), além de atingir lençóis subterrâneos devido a sua lixiviação.

O picloram é um herbicida registrado para uso em pastagens e, também, nas culturas de arroz, trigo e cana-de-açúcar para o controle de plantas daninhas (MAPA, 2014). Quando aplicado em solos com valores de pH, comuns para solos tropicais utilizados na agricultura, 4,0 a 6,5 ($\text{pH} > \text{pKa}$), o picloram por ter caráter ácido (pKa 2,3), a maioria de suas moléculas se encontram na forma aniônica, sendo repelidas por cargas negativas que estejam presentes nos solos (OLIVEIRA Jr. et al., 2001). Este herbicida apresenta, em relação a outros registrados no Brasil, um dos maiores períodos de atividade residual em solos (SANTOS et al., 2006).

Considerando a grande diversidade de solos agrícolas do Brasil, torna-se de grande importância o conhecimento do comportamento dos herbicidas no solo, visando a recomendação segura do ponto de vista técnico e ambiental. Neste sentido, o objetivo desta pesquisa foi a sorção do picloram em dois tipos de solo brasileiros com diferentes valores de pH e características físicas visando correlacionar os valores de sua sorção (K_f) com essas características dos solos.

MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Herbicida no Solo do Departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa. Foram utilizadas amostras de dois tipos de solos (Latosolo Vermelho Amarelo e Latossolo Vermelho Amarelo húmico) coletados na camada de 0,0 a 20,0 cm de profundidade. Para cada solo foram feitas curvas de neutralização de acidez com CaCO_3 , para posterior correção da acidez a valores de pH próximos a 6,0. Todas estas amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm. As características físicas e químicas dos solos avaliados estão apresentadas nas tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1. Análises físicas das amostras de solos.

Solos	Areia	Silte	Argila
	-----dag kg^{-1} -----		
LVA (SC e CC)	27	4	69
LVAh (SC e CC)	36	5	59

* LVA (Latosolo Vermelho Amarelo); LVAh (Latosolo Vermelho Amarelo húmico) / CC: Com Calagem; SC: Sem Calagem

Tabela 2. Análises químicas das amostras de solo.

Solos	pH (H ₂ O)	P mg dm ⁻³	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	(t)	V	M	MO
				----- cmol _c kg ⁻¹ -----							
LVA _{SC}	5,0	3,5	50	0,8	0,3	0,8	8,91	2,18	13	37	3,7
LVA _{CC}	5,9	3,5	50	3,5	0,3	0	8,25	3,83	32	0	3,7
LVAh _{SC}	4,8	2,0	46	0,6	0,7	1,4	10,73	2,82	12	50	4,3
LVAh _{SC}	5,8	2,0	46	4,0	0,7	0,0	6,77	4,61	41	0	4,3

*Análises realizadas no laboratório de Análises de Solo de Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997); (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; V = saturação por bases; m = Saturação por Al³⁺; MO = matéria orgânica

Em experimentos preliminares determinou-se o tempo de equilíbrio necessário para a sorção do picloram nos solos pelo método “batch equilibrium” (OECD, 2000). A sorção deste herbicida nos solos em estudo foi avaliada utilizando soluções nas concentrações de 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 e 1,1 µg L⁻¹ do picloram em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Dessas soluções foram adicionados 10,0 mL em tubos contendo 2,00 g de solo. Estes tubos foram agitados pelo tempo anteriormente determinado, centrifugados por sete minutos, o sobrenadante foi filtrado em membrana de 0,45 µm diretamente para “vials” de 1,5 mL, para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando as condições cromatográficas segundo técnica descrita por Santos, et al. (2010) com algumas modificações.

Para o cálculo da quantidade de herbicida sorvido ao solo (Cs) em µg kg⁻¹, fez-se a diferença entre a quantidade de solução padrão, adicionada inicialmente ao solo (Cp) em µg L⁻¹, e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio (Ce) em µg L⁻¹. A partir dos valores de Ce e de Cs, utilizou-se a equação de Freundlich (Cs = Kf Ce^{1/n}) para a interpretação do processo sortivo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observou-se para os quatro solos o tempo de equilíbrio de 8 horas para a sorção do picloram (Figura 1). A partir desse tempo não houve variação na concentração do herbicida na solução remanescente. Porém optou-se por trabalhar com o tempo de 12 horas visando garantir que o equilíbrio fosse realmente atingido.

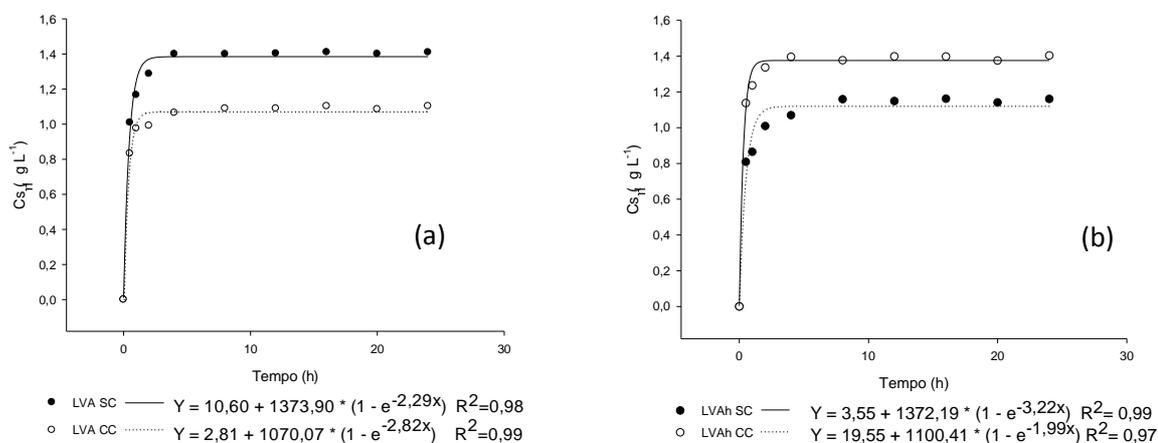


Figura 1. Estimativas das curvas de cinética de sorção do picloram em (a) LVA CC e SC, e (b) LVAh CC e SC

Os parâmetros de Freundlich para a sorção do picloram nos diferentes solos encontram-se descritos na tabela 3. Segundo Falone e Vieira (2004), quando o parâmetro $1/n$ for igual a um, as isothermas tornam-se lineares, sendo do tipo C. São do tipo L quando $1/n < 1$ e do tipo S para $1/n > 1$. Portanto valores apresentados para o parâmetro $1/n$ mostraram que as isothermas do LAVh com e sem correção de pH podem ser classificadas como do tipo C, pois o valor está próximo da unidade. Esse tipo de isoterma corresponde a uma partição constante do soluto (herbicida) entre a solução e o adsorvente (solo), dando à curva um aspecto linear (FALONE e VIEIRA, 2004). Já os valores de $1/n$ para o LVA com e sem correção de pH apontam para isothermas do tipo L, as quais indicam diminuição dos sítios de sorção com o aumento da concentração.

Tabela 3. Parâmetros de Freundlich para a sorção do picloram

Coeficientes	Solos			
	LVA SC	LVA CC	LVAh SC	LVAh CC
K_f	3,93	2,64	2,91	1,61
$1/n$	0,85	0,87	1,01	0,91
R^2	0,98	0,95	0,98	0,95

O pH influenciou diretamente na sorção do picloram, visto que em ambos os solos, o valor de K_f diminuiu com a correção deste parâmetro do solo (Tabela 3). Isto ocorre, pois este herbicida possui caráter ácido com pK_a de 2,3, ou seja, a partir deste valor de pH haverá predominância da sua forma aniônica. Como os Latossolos são solos intemperizados com maioria de argilas 1:1, como a caulinita, e essas argilas possuem cargas dependentes do pH, quanto maior for o valor deste, mais negativas estarão as cargas desse solo. Desta forma, ocorrerá repulsão de cargas entre a argila e o picloram deixando-o mais disponível no solo (WU et al., 2011).

Em comparação com os diferentes solos, LVA e LVAh, o solo com maior teor de argila obteve maiores coeficientes de Freundlich que o solo com maior teor de matéria orgânica, indicando uma possível maior influência das características físicas na sorção do picloram nestes solos.

CONCLUSÕES

A sorção do picloram é influenciada pelo pH e teor de argila dos solos. Dependendo dos atributos do solo ou de um manejo inadequado, como uma calagem excessiva, poderá ocorrer uma maior liberação desse herbicida na solução do solo. Nesta condição o picloram apresenta alto risco de ser lixiviado para camadas profundas do solo e vir a contaminar águas subterrâneas.

AGRADECIMENTOS

À FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BLANCO, F.M.G. e VELINI, E.D. Persistência do herbicida sulfentrazone em solo cultivado com soja e seu efeito em culturas sucedâneas. **Planta Daninha**, v. 23, p.693–700, 2005.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solos**. 2.ed., p.212 1997.
- FALONE, S.Z. e VIEIRA, E.M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em Argissolo Vermelho Amarelo. **Química Nova**, v. 27, p. 849–854, 2004.
- MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons, acesso em 12 de junho de 2014.
- OECD – Organization for Economic Co-operation and Development. **Guidelines for testing of chemicals: adsorption-desorption using a batch equilibrium method, 106**. OECD, Paris, France, p. 44, 2000.
- OLIVEIRA Jr, R. S. et al. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils **Weed Research**. v. 41, p. 97-110, 2001.
- SINDAG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. Disponível em: http://www.sindag.com.br/conexao/anteriores/conexao_n22.pdf, acesso em 12 de junho de 2014.
- VIVIAN, R. et al . Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha**,v. 25, n. 1, p.111- 124, 2007.
- WU, C. et al. Adsorption and desorption of herbicide monosulfuron-ester in Chinese soils. **Journal of Environmental Sciences**. v. 23, p. 1524–1532, 2011.