

SORÇÃO E DESSORÇÃO DE IMAZETHAPYR E IMAPAPIC EM SOLOS

MARINHO, M.I.C. (DEQ - UFV, Viçosa/MG - maria.i.marinho@ufv.br), SOUZA, W.M. (DFT-UFV, Viçosa/MG - wendel.souza@ufv.br), PAIVA, M.C.G. (DFT - UFV, maria.c.paiva@ufv.br), CARVALHO, F.C. felipepaolinelli@yahoo.com.br, CASTRO NETO, M.D. (DFT - UFV, Viçosa/MG - manoeldelintro@yahoo.com.br), COSTA, A.I.G. (DEQ - UFV, Viçosa/MG - belguido30@hotmail.com), PASSOS, A.B.R.J. (DEQ - UFV, Viçosa/MG - anabiapassos@yahoo.com.br), SILVA, A.A. (DFT - UFV, Viçosa/MG - aasilva@ufv.br), QUEIROZ, M.E.L.R. (DEQ - UFV, Viçosa/MG - meliana@ufv.br).

RESUMO: O conhecimento das interações herbicida-solo é de grande importância para recomendações seguras do ponto de vista técnico e ambiental. Na busca desse foram avaliadas, nesta pesquisa, a sorção de dois herbicidas imidazolinonas: imazethapyr e imazapic, para três tipos de solo brasileiro: Gleissolo Háplico Tb Distrófico (GX), Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico (LVA), Plintossolo Háplico Distrófico (FX), com diferentes características físico-químicas. O método utilizado no estudo de sorção dos herbicidas foi o *batch equilibrium* e para a determinação desses utilizou-se a cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por UV/Vis. O modelo de Freundlich foi utilizado e a partir de suas isotermas ($r^2 > 0,99$) para todos os solos com pH entre 5,2 e 6,1. O dessorção foi determinada imediatamente após o ensaio de sorção, nos mesmos solos. Obteve-se os coeficientes de sorção K_f : no GX de 1,63 e 1,25 L kg⁻¹, no LVA de 1,35 e ,45 L kg⁻¹ e no FX de 1,04 e 0,12 L Kg⁻¹, respectivamente de imazethapyr e imazapic. A sorção normalizada com o teor de carbono orgânico do solo K_{f-OC} mostrou no GX valores de 119,85 e 91,91 L kg⁻¹, no LVA de 77,59 e 25,86 L Kg⁻¹ e no FX de 80,62 e 9,30 L Kg⁻¹, para imazethapyr e imazapic. As porcentagens de dessorção máxima obtidas foram no GX de 19,5% e 17,4, no LVA de 35,0% e 28,5% e no FX de 52,6% e 26,5%, dos herbicidas imazethapyr e imazapic, respectivamente. Conclui-se que ocorre sorção fraca dos herbicidas nos solos testados e porcentagens de dessorção relativamente altas, exceto no solo GX.

Palavras-chave: coeficiente de Freundlich, imidazolinonas, adsorção, herbicida

INTRODUÇÃO

A tecnologia do arroz Clearfield® surgiu como ferramenta viável e eficiente no o controle de plantas daninhas nesta cultura, mediante o uso dos herbicidas imazethapyr e imazapic (Tan et al., 2006; Menezes et al., 2009). Esses produtos inibem a enzima aceto-hidroxiácido sintetase (AHAS) que é chave na biossíntese de aminoácidos de cadeia ramificada em plantas - isoleucina, leucina e valina (Duggleby et al., 2008; Silva et al., 2007;

Tan et al., 2006).

No caso de herbicidas, polares e ionizáveis, tais como os ácidos fracos, imazethapyr e imazapic, a natureza anfótera permite que os mesmos existam na forma aniônica, neutra ou catiônica dependendo do pH do meio (Kraemer et al., 2009). Nos valores de pH maior que o pK_a dos herbicidas, imazethapyr (pK_a 3,9) e imazapic (pK_a 3,6), esses existem predominantemente na forma aniônica ($-COO^-$) e são repelidos pelas cargas negativas dos colóides do solo, resultando em baixa sorção em solos que possuem faixa de pH de $5,0 \pm 8,0$ (Che et al., 1992; Green, 1974; Oliveira Jr, et al., 1999; Oliveira Jr, et al., 2001).

A sorção é um dos processos que mais afetam o destino de herbicidas sendo que a extensão e a intensidade da mesma dependem das propriedades e das características físico-químicas da molécula do pesticida e do solo (Oliveira Jr. et al., 1999). O estudo da sorção de herbicida em solo caracteriza-se, geralmente, pelo uso do método *batch equilibrium* para determinação dos coeficientes de distribuição (K_d) ou coeficientes de Freundlich (K_f) que representa medida da extensão da interação do herbicida com o solo. Estes coeficientes são normalmente usados como valores comparativos entre diferentes solos para diferentes herbicidas (Oliveira Jr. et al., 2001; T. Aichele e Penner, 2005; Ahmad e Rahman, 2009; Oliveira Jr. et al., 1999). Assim como o estudo de sorção, o de dessorção é de fundamental importância uma vez que ditam o destino de pesticidas no ambiente, e determinam a disponibilidade destes na solução do solo.

Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar a sorção e dessorção dos herbicidas imazethapyr e imazapic em três tipos de solo.

MATERIAL E MÉTODOS

A sorção dos herbicidas imazapic e imazethapyr foi determinada nos três tipos de solo: Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico (LVA), Plintossolo Háptico Distrófico (FX) e Gleissolo Háptico Tb Distrófico (GX), com diferentes características físico-químicas. A sorção foi estudada a $25 \pm 2^\circ C$, empregando o método "*batch equilibrium*" (OECD, 2000). Esse método envolveu duas etapas. Primeiramente, obteve-se o tempo de equilíbrio dos herbicidas que foi de 16 horas para os solos estudados. Numa segunda etapa, obteve-se as isotermas de sorção dos herbicidas a partir de soluções de cada composto nas concentrações 0,4, 0,8, 1, 5, 10, 15 $mg L^{-1}$ em $CaCl_2$ 0,01 $mol L^{-1}$. As soluções foram colocadas em equilíbrio com o solo (2,0 g) e agitadas no tempo de equilíbrio. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 3200 rpm durante dez minutos. Logo após, parte do sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana PTFE (diâmetro de 25 mm e poros de 0,45 μm), em "vials" de 1,5 mL. A concentração de cada herbicida em solução foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Com os resultados, calculou-se o coeficiente de sorção de Freundlich (K_f) e a normalização com o teor de

carbono orgânico do solo (K_{f-oc}), conforme descrito por Silva et al. (2007).

Os estudos de dessorção foram realizados imediatamente com as mesmas amostras de cada solo em triplicata. Em cada amostra foi adicionado 10 mL de solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Os solos foram ressuspensos em agitador vortex por 1 min e agitados verticalmente durante os tempos de equilíbrio otimizados. Após esse tempo efetuou-se a centrifugação das amostras e remoção de 1 mL para análise, sendo reposto 1 mL de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sem o herbicida. Este procedimento foi repetido quatro vezes com cada amostra correspondente aos herbicidas em cada solo. Calculou-se a porcentagem de dessorção com os valores conhecidos sorvidos no solo e os obtidos após as etapas de dessorção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As isotermas de adsorção de imazapic e imazethapyr foram construídas para cada solo selecionado com ambos os herbicidas. Estas apresentaram comportamento crescente da adsorção de forma linear conforme aumenta a concentração do adsorvato, indendentemente do composto e do solo utilizado (Figura 1).

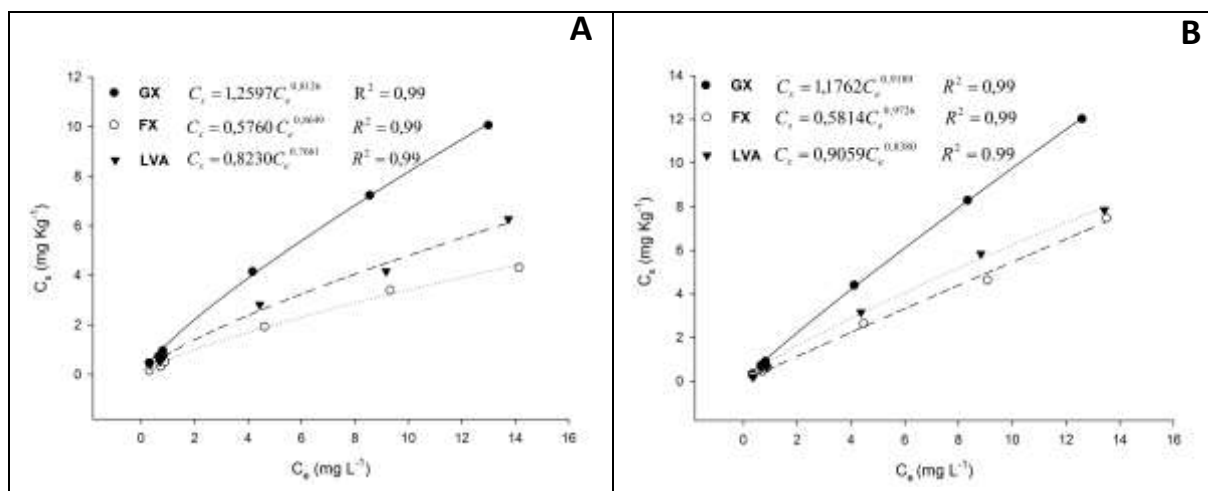


Figura 1. Isotermas de adsorção para imazapic (A) e imazethapyr (B) em amostras de Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico (LVA), Plintossolo Háplico Distrófico (FX) e Gleissolo Háplico Tb Distrófico (GX).

Os valores de coeficiente de sorção de Freundlich (K_f) de ambos os herbicidas variaram entre os solos estudados (Tabela 1). Isto pode ser explicado considerando que, além das características dos herbicidas, as propriedades dos solos também afetam a sorção (Oliveira Jr. et al., 1999; Bresnahan et al., 2000). Além disso, os baixos valores de K_f estão em concordância com a baixa hidrofobicidade dos herbicidas. Os coeficientes de sorção (K_f , L kg^{-1}) foram determinados a partir das isotermas de Freundlich que envolve a relação entre a concentração do herbicida sorvido no solo C_s (mg kg^{-1}) e a concentração do herbicida encontrado na solução de equilíbrio C_e (mg L^{-1}). A partir dos valores de C_e e de C_s utilizou-se a equação de Freundlich ($C_s = K_f C_e^{1/n}$) para a interpretação do processo sorvivo, onde K_f e

1/n são constantes empíricas que representam a capacidade e a intensidade de sorção, respectivamente. O coeficiente K_f foi normalizado para o teor de carbono orgânico do solo (CO), obtendo-se assim, o valor de K_{f-CO} ($K_f / (\%CO) \times 100$).

Tabela 1. Coeficiente de sorção de Freundlich de imazethapyr e imazapic em amostras de Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico (LVA), Plintossolo Háplico Distrófico (FX) e Gleissolo Háplico Tb Distrófico (GX), com diferentes características físico-químicas

Solo	Imazethapyr			Imazapic		
	K_f	1/n	K_{f-OC}	K_f	1/n	K_{f-OC}
GX	1,63 ± (0,17)	0,99 ± (0,05)	119,85	1,25 ± (0,07)	0,82 ± (0,02)	91,91
LVA	1,35 ± (0,18)	0,95 ± (0,06)	77,59	0,45 ± (0,15)	1,26 ± (0,14)	25,86
FX	1,04 ± (0,15)	1,03 ± (0,06)	80,62	0,12 ± (0,04)	1,70 ± (0,15)	9,30

Os valores de K_{f-OC} dos herbicidas, imazethapyr e imazapic, apresentaram variação de 14,86 a 137,50 e de 9,30 a 91,91, respectivamente. A classificação de alguns pesticidas quanto à força de sorção à matéria orgânica (K_{f-OC}) indica sorção fraca nos solos GX, LVA e FX, apresentando somente sorção moderada do imazethapyr no solo GX.

As porcentagens de dessorção máxima obtidas foram no GX de 19,5 e 17,4, no LVA de 35,0 e 28,5, e no FX de 52,6 e 26,5, dos herbicidas imazethapyr e imazapic, respectivamente.

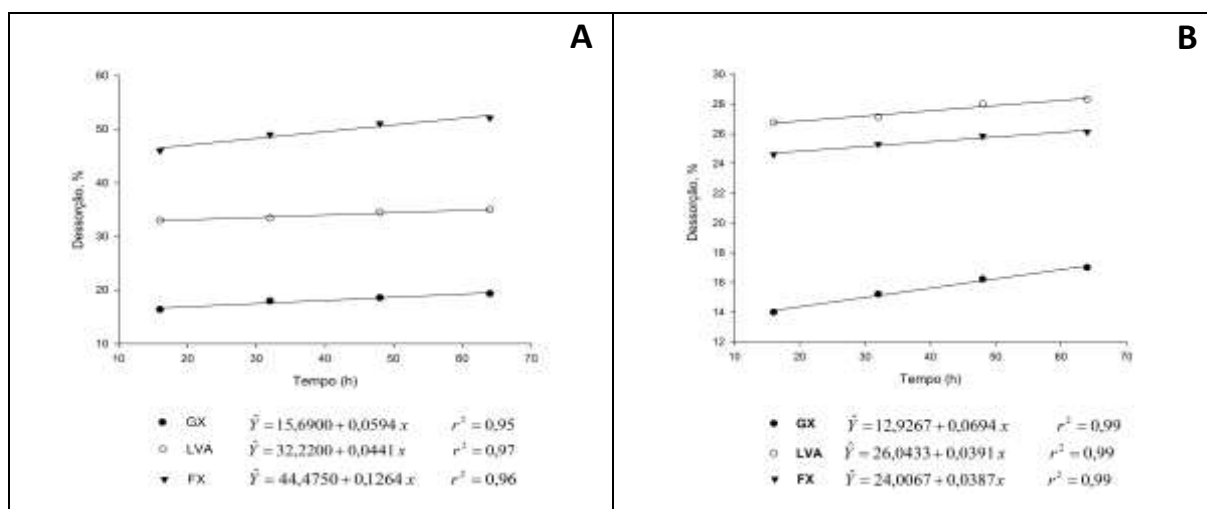


Figura 2. Porcentagens de dessorção de imazapic (A) e imazethapyr (B) em amostras de Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico (LVA), Plintossolo Háplico Distrófico (FX) e Gleissolo Háplico Distrófico (GX).

O estudo mostra uma baixa porcentagem de dessorção para o solo GX, para ambos os herbicidas, indicando a ocorrência de histerese neste solo, enquanto que, para os solos FX e LVA foi verificada uma porcentagem superior indicando, assim como observado para imazapic, ser um herbicida relativamente persistente no meio ambiente.

CONCLUSÕES

Os herbicidas imazapic e imazethapyr apresentam sorção fraca nos solos: FX, GX e LVA. A dessorção é relativamente alta, exceto no solo GX.

AGRADECIMENTO

Ao grupo de Planta Daninha e aos órgãos financiadores CAPES, CNPq e FAPEMIG.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- TAN, R. S.; Evans, B. S., Herbicidal inhibitors of amino acid biosynthesis and herbicide-tolerant crops. **Amino Acids**, v. 30, n. 2, p. 195-204, 2006.
- MENEZES, V.G. et al. Arroz-vermelho (*oryza sativa*) resistente aos herbicidas imidazolinonas. **Planta Daninha**, v. 27, p. 1047-1052, 2009.
- DUGGLEBY, R.G. et al. Structure and mechanism of inhibition of plant acetohydroxyacid synthase. **Plant Physiol Biochem.**, v. 46, 309-324, 2008.
- OLIVEIRA Jr. et al. Sorption and leaching potential of herbicides on brazilian soils. **Weed Research**. v. 41, p. 97-110, 2001.
- AICHELE T. M.; PENNER D. Adsorption, Desorption, and Degradation of Imidazolinones in Soil. **Weed Technol**. v.19, n.1, 154-159, 2005.
- AHMAD, R.; Rahman, A. Sorption Characteristics of Atrazine and Imazethapyr in Soils of New Zealand: Importance of Independently Determined Sorption Data. **J. Agric. Food Chem**. v. 57, p. 10866–10875, 2009.
- OLIVEIRA Jr, R. S. et al. Spatial variability of sorption/desorption of imazethapyr. **Weed Sci**. v. 47, 243-248, 1999.
- KRAEMER, A.F. et al. Destino ambiental dos herbicidas do grupo das imidazolinonas. **Planta Daninha** v.27, n.3, p. 629-639, 2009.
- CHE, M. et al. Effect of pH on sorption and desorption of imazaquin and imazethapyr on clays and humic acid. **J. Environ. Qual**. v.21, p. 698-703, 1992.
- GREEN, R. E. Pesticide-clay-water interactions. In: **Pesticide in Soil and Water**. Guenzi, W. D., Ed.; Soil Science Society of America: Madison, WI, p.3-37, 1974.
- BRESNAHAN, G. A. et al. Influence of Soil pH-Sorption Interactions on Imazethapyr *Carry-over*. **J. Agric. Food Chem**. v. 48, p. 1929-1934, 2000.
- OECD – Organization for Economic Co-operation and Development. **OECD - guidelines for testing of chemicals, adsorption**, 106. OECD, Paris, France, 2000.
- SILVA, A.A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA Jr., R.S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A.A.; SILVA, J.F. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG, p. 189-248, 2007.