

SORÇÃO E DESSORÇÃO DO AMETRYN EM SOLOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

SILVA, L. O. C.¹; GUIMARÃES; F. C. N.², FARIA, A. T. ³; TORRES, L. G. ⁴; SILVA, A. A. ⁵, FREITAS, F.C.L. ⁶.

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

²Universidade Federal de Viçosa, (31)3899-3255, franklyn.guimaraes@ufv.br.

³Universidade Federal de Viçosa, (31)3899-1164, autieresteixeira@yahoo.com.br.

⁴Universidade Federal de Viçosa, (31)3899-1164, livia.torres@ufv.br.

⁵Universidade Federal de Viçosa, (31)3899-2617, aasilva@ufv.br.

⁶Universidade Federal Rural do Semi-Árido, (84)3315-1757, fclaudiof@yahoo.com.br.

Resumo

O uso indiscriminado de agroquímicos na agropecuária representa alto risco de contaminação ambiental. Assim, o conhecimento do processo de retenção de herbicidas no solo é fundamental para se prever o potencial de lixiviação, degradação e a eficiência no controle das plantas daninhas quando um herbicida for aplicado. Objetivou-se com este trabalho estudar os processos de sorção e dessorção do ametryn em quatro solos brasileiros: Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), Latossolo Vermelho (LV) e Latossolo Amarelo (LA), com diferentes valores de pH. Utilizou-se o método "Batch Equilibrium" em condições controladas de laboratório e análise por cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE), com detector UV-Vis a 245 nm. Considerando-se os valores da constante de Freundlich (Kf), verificou-se a ordem crescente de adsorção do ametryn: LV pH 6,06, LA pH 6,30, LV pH 5,00, LVAh pH 6,24, LVA pH 6,11, LVA pH 5,40 e LVAh pH 4,8. A maior adsorção nos solos LVA e LVAh pode ser atribuída aos maiores teores de matéria orgânica apresentados por estes, ao contrário dos solos LV e LA, os quais apresentaram menor capacidade sorptiva e menores teores de matéria orgânica. Os solos com maiores teores de matéria orgânica foram os que apresentaram as menores porcentagens de dessorção, indicando a ocorrência de histerese. O ametryn apresentou baixa sorção para todos os solos estudados, evidenciando assim fácil mobilidade desse herbicida nos perfis dos solos estudados.

Palavras-chave: comportamento no solo, herbicida, isotermas de Freundlich, cromatografia a líquido.

Abstract

The indiscriminate use of agrochemicals in the agricultural represents high risk of environmental contamination. Like this, the knowledge of the process of retention of herbicides in the soil is essential to foresee the leaching potential, degradation and the efficiency in the control of the weeds when a herbicide be applied. The objective of this work was to study the processes of sorption and desorption of ametryn in four Brazilian soils: Red-Yellow Latosol (LVA), Red-Yellow Latosol humic (LVAh), Red Latosol (LV) and Yellow Latosol (LA), with different pH values. We used the method "Batch Equilibrium" in controlled laboratory conditions and analysis by liquid chromatography (HPLC) with UV-Vis detector at 245 nm. Considering the values of the Freundlich constant (Kf), there was the increasing order of adsorption ametryn: LV pH 6.06, pH 6.30 LA, LV pH 5.00, LVAh pH 6.24, pH LVA 6.11, LVA LVAh pH 5.40 and pH 4.8. The higher adsorption in soils LVAh and LVA can be attributed to higher levels of organic matter presented in these soils, unlike soils LV and LA, which showed lower sorption capacity and lower concentration of organic matter. Soils with higher organic matter levels were those with the lowest percentages of desorption, indicating the occurrence of hysteresis. The ametryn has a low sorption to all soils, indicating the easy mobility of that herbicide in the profiles of the studied soils.

Key Words: soil behaviour, herbicide, Freundlich isotherms, liquid chromatography.

Introdução

O solo, normalmente, é o destino final dos produtos utilizados na agricultura. Ao entrar em contato com o solo, um herbicida pode permanecer em solução ou ser retido em sua matriz. Estudos envolvendo a sorção de herbicidas em solos brasileiros, sob condições de clima tropical, são fundamentais na avaliação da eficiência de controle das plantas daninhas, pois elevados índices de sorção podem comprometer a eficiência desses xenobióticos. Com isso, cresce a importância do entendimento do destino final dessas moléculas e o estudo do comportamento no ambiente onde são aplicados (Silva et al., 2007). O conhecimento do processo de retenção do herbicida no solo é fundamental para se prever o potencial de lixiviação, degradação e a eficiência no controle das plantas daninhas quando o herbicida for aplicado em pré-emergência (Procópio et al., 2002). O uso indiscriminado de agroquímicos na agropecuária representa alto risco de contaminação ambiental. Dentre esses produtos destaca-se, no Brasil, o ametryn, pertencente à classe das triazinas. Esse herbicida é utilizado em pré e pós emergência no controle de plantas daninhas em culturas de milho, cana-de-açúcar, banana, café, abacaxi, citros, videira, no controle de mono e dicotiledôneas (Jacomini et al., 2009; Silva et al., 2007). Devido ao grande uso do ametryn no país e ao fato de que, informações obtidas em determinados locais, quando extrapoladas a outras regiões de clima e solo diferentes, apresentam sempre um valor relativo, objetivou-se com este trabalho estudar os processos de sorção e dessorção do ametryn em Latossolo Vermelho-Amarelo, Latossolo Vermelho-Amarelo Húmico, Latossolo Vermelho e Latossolo Amarelo, com diferentes valores de pH.

Material e métodos

Amostras dos solos foram coletadas nas profundidades de 0 a 20 cm, em diferentes localidades. As características físicas e químicas dos solos estudados estão apresentadas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1. Resultados das análises químicas das amostras dos solos avaliados

Solo	pH	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	(t)	(T)	V	m	MO	P-rem
	H ₂ O	mg dm ⁻³		cmol _c dm ⁻³					%		dag kg ⁻¹		mg L ⁻¹	
LVA	5,4	3,5	110	0,8	0,3	0,8	8,91	1,38	2,18	10,29	13	37	3,7	15,0
LVAh	4,8	2,0	46	0,6	0,7	1,4	10,73	1,42	2,82	12,15	12	50	4,3	48,2
LV	5,0	0,8	14	0,2	0,0	0,4	3,30	0,24	0,64	3,54	7	63	0,8	28,1
LA	6,3	9,6	110	2,9	1,0	0,0	1,32	4,18	4,18	5,50	76	0	2,2	50,5

Tabela 2. Resultados das análises físicas das amostras dos solos avaliados

Solo	A. Grossa	A. Fina	Silte	Argila	Classe Textural
	dag kg ⁻¹				
LVA	15	12	4	69	Muito Argiloso
LVAh	23	13	5	59	Muito Argiloso
LV	36	36	1	27	Franco Argilo Arenoso
LA	60	19	1	20	Franco Arenoso

Foram feitas curvas de neutralização dos solos com CaCO₃, para posterior correção da acidez a valores de pH próximos a 6,0. A partir desta etapa trabalhou-se com os solos nas seguintes condições: LVA pH 5,40, LVA pH 6,11, LVAh pH 4,8, LVAh pH 6,24, LV pH 5,00, LV pH 6,06 e LA pH 6,30. A determinação do tempo necessário para o equilíbrio da sorção, a avaliação da sorção e dessorção do ametryn nos solos foram realizadas de acordo com as recomendações da OECD (2000). Considera-se como tempo de equilíbrio aquele a partir do qual a concentração

da solução analisada permanece constante. A determinação quantitativa do ametryn 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 água e acetonitrila na proporção 70:30 (v/v), acidificada com 0,02% de ácido ortofosfórico; fluxo de 0,8 mL min⁻¹; volume de injeção de 20 µL; comprimento de onda de 245 nm; e tempo de retenção de aproximadamente 6,4 minutos. A quantificação foi realizada por meio da comparação das áreas obtidas nos cromatogramas para cada ensaio pelo método de calibração externa e a identificação, pelo tempo de retenção, utilizando um padrão analítico do ametryn. Após a quantificação utilizou-se a equação de Freundlich ($C_s = K_f C_e^{1/n}$) para interpretação do processo sortivo. As concentrações de ametryn presentes nas soluções de dessorção em mg L⁻¹ foram determinadas e a quantidade do herbicida que permaneceu sorvida ao solo após cada passo de dessorção em mg kg⁻¹ foi calculada por diferença entre a concentração no solo antes das etapas de dessorção e a concentração na solução analisada após cada intervalo avaliado. Em seguida, calculou-se a porcentagem de dessorção a cada nível de diluição. Os dados obtidos foram submetidos a análise de regressão, sendo os coeficientes das equações testados pelo teste t a 5% de significância.

Resultados e discussão

Após 12 horas de agitação, observou-se que a concentração na solução em contato com o solo atingiu o equilíbrio. As estimativas das isothermas de Freundlich para a sorção de ametryn nos diferentes solos encontram-se na Figura 1.

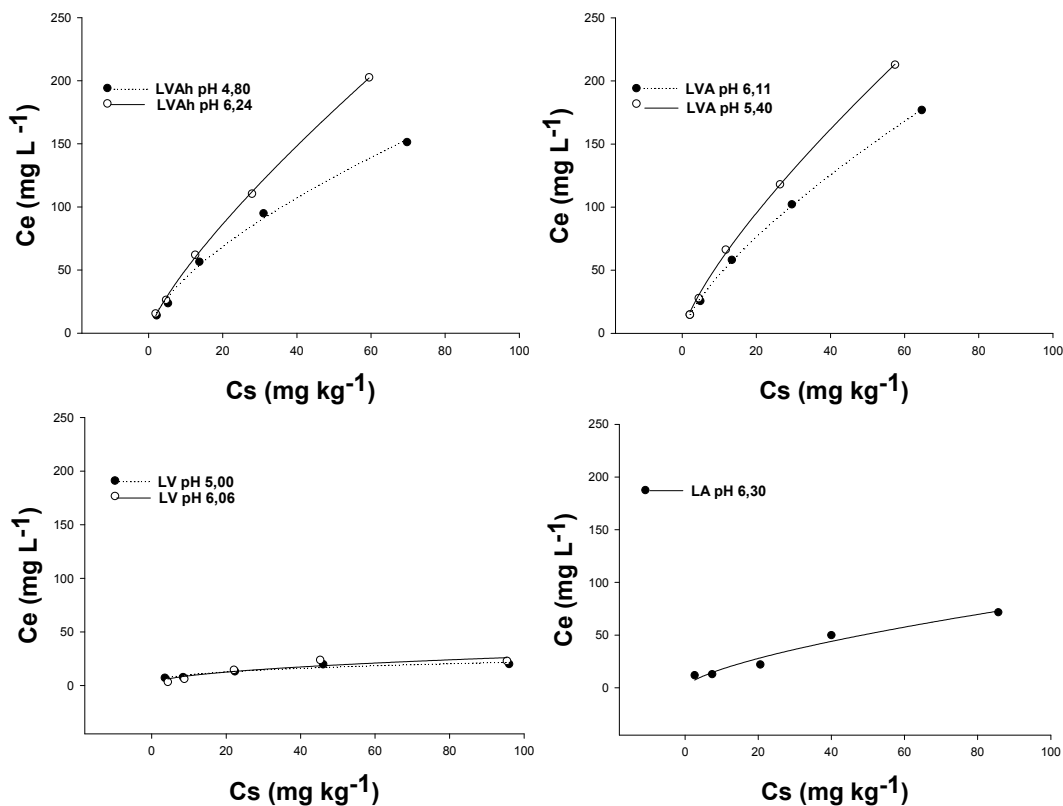


Figura 1. Estimativas das isothermas de Freundlich para a adsorção de ametryn, nos diferentes solos.

O parâmetro “1/n” das isothermas de sorção apresentaram valores menores que 1, o que caracteriza isothermas do tipo L, as quais indicam que a taxa de adsorção decresce com o aumento da concentração do herbicida (Silva, et al. 2007). Considerando-se os valores de kf (Tabela 3)

inferiu-se sobre a adsorção do ametryn: o solo com maior sorção foi o LVAh pH 4,8, seguido por, LVA pH 5,40, LVA pH 6,11, LVAh pH 6,24, LV pH 5,00, LA pH 6,30 e LV pH 6,06.

Tabela 3. Estimativas dos coeficientes de adsorção (Kf e 1/n) e coeficientes de determinação (R²) das isotermas de sorção de ametryn nos solos estudados.

SOLOS	LA	LVAh	LVAh	LVA	LVA	LV	LV
	pH 6,30	pH 4,80	pH 6,24	pH 5,40	pH 6,11	pH 5,00	pH 6,06
Kf	3,83	9,98	8,37	9,66	8,88	4,63	3,10
1/n	0,6618	0,6436	0,7795	0,7640	0,7184	0,3380	0,4669
R ²	0,97	0,99	0,99	0,99	0,99	0,95	0,89

De acordo com o critério definido por IBAMA (1990), valores de Kf inferiores a 24 sugerem baixa adsorção. Comparando cada solo, com e sem correção de pH, observou-se valores inversos entre pH e sorção, mostrando que um aumento no pH diminui a sorção do herbicida. Maiores coeficientes de sorção foram observados nos solos LVAh pH 4,80 e LVA pH 5,40, cujos valores de pH se encontravam mais próximos ao pKa do herbicida (4,1). Quanto menor o pH da solução em relação ao pKa do ametryn, um maior número de moléculas estarão na forma catiônica, aumentando significativamente a sua sorção às partículas do solo, principalmente por forças eletrostáticas de atração (Oliveira Jr et al., 2007). Ao se comparar a sorção de ametryn em solos com valores de pH próximos, observa-se relação positiva com a matéria orgânica (Tabelas 1 e 3). Resultados semelhantes foram relatados para ametryn e atrazine (Andrade, 2008; Marchese, 2007; e Archangelo et al., 2005). As porcentagens acumuladas de dessorção em 12, 24 e 36 horas são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Porcentagens de dessorção acumuladas em função do tempo de agitação.

Tempo de agitação (h)	Porcentagens de dessorção						
	LA pH 6,30	LVAh pH 4,8	LVAh pH 6,24	LVA pH 5,40	LVA pH 6,11	LV pH 5,00	LV pH 6,06
12	11,93	5,02	5,56	6,06	7,00	29,3	33,55
24	22,67	9,68	10,72	11,58	13,53	54,8	63,11
36	32,09	13,8	15,26	16,42	19,21	77,3	88,81

O processo de dessorção foi maior no solo LV com e sem correção de pH, o qual apresentou menor teor de matéria orgânica e baixo teor de argila, o que favorece a liberação do herbicida sorvido. Os demais solos apresentaram baixas porcentagens de dessorção, evidenciando que esse processo é mais lento que o processo de sorção. A liberação pelo solo de apenas parte das moléculas anteriormente sorvidas caracteriza o fenômeno denominado histerese, ou seja, resistência à dessorção. Os solos com maiores teores de matéria orgânica foram os que apresentaram as menores porcentagens de dessorção. Ao se comparar os solos com e sem correção de pH verifica-se a influência desta característica no processo dessorativo. Solos submetidos à correção de pH apresentaram porcentagens de dessorção maiores que quando avaliados em seu pH natural. Conclui-se que a variação na capacidade sortiva e dessorativa observada nos solos avaliados está relacionada aos diferentes teores de matéria orgânica apresentados pelos mesmos. A correção do pH em alguns solos influenciou a sorção dos mesmos. Os solos com maiores teores de matéria orgânica foram os que apresentaram as menores porcentagens de dessorção, indicando a ocorrência de histerese. O ametryn apresentou baixa sorção em todos os solos estudados, evidenciando assim fácil mobilidade desse herbicida nos perfis dos solos estudados.

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

ANDRADE S. R. B. **Avaliação da sorção, dessorção, meia vida e lixiviação do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo.** Viçosa, MG, 83p. 2008. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) Departamento de Química. Universidade Federal de Viçosa, 2008.

ARCHANGELO E. R. et al. Sorção, Dessorção E Potencial De Lixiviação De Atrazine Em Solos Brasileiros. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v.4, n.1, p.14-27, 2005.

IBAMA. Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos: E-2 . Teste para avaliação da mobilidade, Brasília, 1990.

JACOMINI A. E. et al. Determination of Ametryn in River Water, River Sediment and Bivalve Mussels by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 20, No. 1, p. 107-116, 2009.

MARCHESE L. **Sorção/dessorção e lixiviação do herbicida ametrina em solos canavieiros tratados com lodo de esgoto.** Piracicaba, SP, 81p. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências) Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Universidade de São Paulo, 2007.

OECD – Organization for Economic Co-operation and Development. **OECD - guidelines for testing of chemicals**, adsorption, 106. OECD, Paris, France, 2000.

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.

PROCÓPIO, S. O. et al. Influência da matéria orgânica do solo na atividade de herbicidas. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Boletim informativo**, n° 2, p. 13-15, 2002.

SILVA, A.A. et al. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A.A.; SILVA, J.F. Ed. **Tópicos em manejo de plantas daninhas.** Viçosa: Ed. UFV, 2007. Cap.5, p. 189-248.