

SHISLEY RAMOS BARCELOS ANDRADE

**AVALIAÇÃO DA SORÇÃO, DESSORÇÃO, MEIA VIDA E LIXIVIAÇÃO
DO AMETRYN EM ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO E
LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Agroquímica, para obtenção
do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA

MINAS GERAIS – BRASIL

2008

SHISLEY RAMOS BARCELOS ANDRADE

**AVALIAÇÃO DA SORÇÃO, DESSORÇÃO, MEIA VIDA E LIXIVIAÇÃO
DO AMETRYN EM ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO E
LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Agroquímica, para obtenção
do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 26 de setembro de 2008.

Prof.^a. Célia Regina Álvares Maltha

Prof. Cláudio Ferreira Lima

(Co-Orientador)

Prof.^a. Maria Eliana L. R. de Queiroz

Prof. Antonio Augusto Neves

Prof. Antonio Alberto da Silva

(Orientador)

À Deus,

Aos meus amores, Lethícia e Ângelo

Aos meus pais, Nilson e Maria Marta

e a todos meus amigos e familiares,

Pelo apoio, confiança e carinho incondicionais,

Dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Antonio Alberto da Silva, pela oportunidade, confiança, atenção, apoio, sugestões e compreensiva orientação.

Aos Professores Luiz Cláudio de Almeida Barbosa e Cláudio Ferreira Lima, pela Co-orientação.

Aos professores Maria Eliana L. R. de Queiroz e Antônio Augusto Neves pela cessão das dependências do LAQUA para realização de parte dos experimentos e pela amizade.

Ao CNPq, pela concessão de bolsa de estudo

À toda equipe dos laboratórios de herbicida na planta e de herbicida no solo do departamento de fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa pelo imenso auxílio na montagem e execução dos experimentos, em especial aos amigos Leonardo d'Antonino e André Cabral França.

À equipe do Laboratório de Síntese de Agroquímicos.

À todos meus amigos da UFV pelo companherismo – Camila, Bruna, Nanda, Marília, Cássia, Kamilla e Rodrigo.

À Marisa, pela atenção e prontidão ao atender-me sempre que precisei.

À Claudinha e Bruninha, pelas boas risadas e ótima convivência.

À Érica, Leandro e Emanuel pela amizade incondicional e carinho.

Ao técnicos Luís Henrique Lopes de Freitas e José Luís Pereira, pela boa vontade e disponibilidade de sempre ajudar nas montagens de experimento e execução das análises

Ao meu marido, pela compreensão, amor e carinho mesmo nas horas mais difíceis.

A minha filha por suportar e entender minha ausência.

BIOGRAFIA

SHISLEY RAMOS BARCELOS ANDRADE, casada com Ângelo Márcio Andrade, filha de Nilson Barcelos e Maria Marta Ramos Barcelos, nasceu na cidade de Timóteo, Minas Gerais, em 27 de dezembro de 1976.

Em Agosto de 2005, graduou-se em Química e em Agosto de 2006 concluiu sua especialização Lato Sensu em Ensino de Química, ambos pelo Centro Universitário de Caratinga, Minas Gerais, Brasil.

Em Outubro de 2006 Iniciou o Programa de Pós-Graduação em Agroquímica/ Química Analítica a nível de Mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em 26 de Setembro de 2008.

ÍNDICE

RESUMO	vii
ABSTRACT	Erro! Indicador não definido.
1. INTRODUÇÃO GERAL	11
1.2. LITERATURA CITADA.....	12
2. AVALIAÇÃO DA SORÇÃO E DESSORÇÃO DO AMETRYN EM ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO E LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO, COM DIFERENTES VALORES DE pH.	14
2.1. RESUMO	14
2.2. ABSTRACT	15
2.3. INTRODUÇÃO	16
2.4. MATERIAIS E MÉTODOS.	18
2.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
2.6. CONCLUSÃO	28
2.7. LITERATURA CITADA.....	29
3. DETERMINAÇÃO DA MEIA-VIDA DO AMETRYN EM ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO E LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO COM DIFERENTES VALORES DE pH	32
3.1. RESUMO	32
3.2. ABSTRACT	33
3.3. INTRODUÇÃO	34
3.4. MATERIAL E MÉTODOS	36
3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
3.6. CONCLUSÃO	49
3.7. LITERATURA CITADA.....	49

4. LIXIVIAÇÃO DO AMETRYN EM ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO E LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO COM DIFERENTES VALORES DE pH.....	54
4.1. RESUMO	54
4.2. ABSTRACT	55
4.3. INTRODUÇÃO	56
4.4. MATERIAIS E MÉTODOS	58
4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.6. CONCLUSÃO	71
4.7. LITERATURA CITADA.....	72
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	77
5.1. LITERATURA CITADA.....	78
6. ANEXOS	79

RESUMO

ANDRADE, Shisley Ramos Barcelos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2008. **Avaliação da sorção, dessorção, meia vida e lixiviação do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo.** Orientador: Antonio Alberto da Silva. Co-Orientadores: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa e Cláudio Ferreira Lima.

Avaliou-se neste trabalho a sorção, dessorção, persistência, meia-vida ($t_{1/2}$) e o potencial de lixiviação do ametryn em solos com diferentes valores de pH. Para isso, foram utilizadas amostras de um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) com pH 5,9 e 2,55% de matéria orgânica (MO) e de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) pH (4,4, 4,9 e 5,8) e 1,7% de MO. Para os estudos de sorção foi utilizado o método “*Batch equilibrium*” onde, soluções padrão do herbicida (0,0, 5,0, 10,0, 25,0, 50,0 e 100,0 mg L⁻¹) foram preparadas em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e adicionadas a 2,00 g de solo com posterior agitação por 12 h (tempo pré-determinado). Após isso, o sobrenadante foi filtrado e o ametryn, nele contido, quantificado por CLAE. O coeficiente de sorção (K_{fa}) e de dessorção (K_{fd}) foram determinados com a utilização das isotermas de Freundlich. A ordem crescente dos coeficientes de sorção foi: LVA pH 5,8 < LVA pH 4,9 < LVA pH 4,4 < PVA pH 5,9. Esse fato confirma a influência do pH do solo e do teor de MO na sorção do ametryn. Observou-se também que os valores de K_{fd} observados foram superiores aos K_{fa} , e o que o oposto foi verificado para o parâmetro N caracterizando assim o fenômeno de Histerese (H). A ordem crescente para o índice de histerese do ametryn nos solos estudados foi LVA pH 5,8 < LVA pH 4,4 < LVA pH 4,9 < PVA pH 5,9. Para determinação da meia-vida do ametryn, amostras de solo foram previamente preparadas e colocadas em potes plásticos, revestidos internamente com filme de polietileno e pulverizadas com o herbicida. Após isso, fez-se a irrigação dos vasos e 12 horas após o contato do herbicida com o solo fez-se a primeira extração Sólido Líquido com Partição a Baixa Temperatura (ESL-PBT) e quantificação do ametryn por CLAE para determinar a quantidade de ametryn adsorvido no tempo zero ($t = 0$). Este processo foi repetido a cada 5 dias, até 90 dias após a aplicação ($t = 90$). Concluiu-se que a degradação do herbicida obedeceu a cinética de 1ª ordem ($\ln C_{(t)} = -kt + \ln C_{(t=0)}$), sendo muito influenciada pelo pH do solo. Constatou-se, também, que o $t_{1/2}$ do ametryn foi de

26, 19, 12 e 11 dias para no LVA pH 4,4, LVA pH 4,9, LVA pH 5,8 e PVA pH 5,9, respectivamente. No estudo da lixiviação do ametryn utilizou-se colunas de PVC de 10 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento, preenchidas com amostras dos solos em estudo sendo estas umedecidas próximas à capacidade de campo para posterior aplicação do herbicida. Foram simuladas chuvas (20, 40 e 80 mm) no topo dessas colunas. Após cessar a drenagem essas colunas foram colocadas na horizontal para coleta de amostras de solo e semeadura da planta indicadora (*Cucumis sativus*) no solo das colunas para testes biológicos. As amostras de solo coletadas em diferentes profundidades das colunas foram conduzidas ao laboratório para extração e quantificação do herbicida. Concluiu-se que o pH do solo e o teor de matéria orgânica influenciaram o potencial de lixiviação do ametryn. Verificou-se que o método do bioensaio apesar de não permitir a quantificação do produto lixiviado, de forma direta, foi mais eficiente na determinação da movimentação do herbicida no solo devida a alta sensibilidade da planta indicadora e, possivelmente, pelo fato de a amostragem ter sido realizada de forma inadequada. Concluiu-se que o ametryn apresenta baixa sorção, média mobilidade e persistência nos solos estudados.

ABSTRACT

ANDRADE, Shisley Ramos Barcelos, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, September, 2008. **Evaluation of ametryn sorption, desorption, half life and leaching in red-yellow latosol and red-yellow ultisol.** Adviser: Antonio Alberto da Silva. Co-advisers: Luiz Cláudio de Almeida Barbosa e Cláudio Ferreira Lima

It was evaluated in this study the sorption, desorption, persistence, half-life ($t_{1/2}$) and the leaching potential of ametryn in soils with different values of pH. For this, it were used three samples of a red-yellow latosol (LVA) with pH 4.4, 4.9 and 5.8 and 2.55 % organic matter content and a red-yellow ultisol (PVA) with pH 5.9 and 1.7% organic matter content. For the sorption studies, it was used the "Batch equilibrium" method, where standard solutions of the herbicide (0.0, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0 and 100.0 mg L⁻¹) were prepared in a 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ solution and added to 2.00 grams of soil with further agitation for 12 h (pre-determined time). After this, the supernatant was filtered and the ametryn was quantified by HPLC. The sorption (K_{fa}) and desorption (K_{fd}) coefficients were determined using Freundlich isotherms. The crescent order of the sorption coefficients was: LVA pH 5.8 <LVA pH 4.9 <LVA pH 4.4 <PVA pH 5.9. This fact confirms the influence of soil pH and organic matter content in the sorption of ametryn. It was also observed that the values observed for K_{fd} were higher than for K_{fa} , and that the opposite was found for the parameter N, characterizing the phenomenon of Hysteresis (H). The crescent order for the hysteresis rate of ametryn in soils was LVA pH 5.8 <LVA pH 4.4 <LVA pH 4.9 <PVA pH 5.9. To determine the half-life for ametryn, soil samples were previously prepared and placed in plastic pots, coated inside with polyethylene film and sprayed with herbicide. After that, the plastic pots were irrigated and, 12 hours after herbicide contact with the soil, it was made the first Solid Liquid Extraction with Low Temperature Partition (SLE-LTP) and quantification of ametryn by HPLC to determine the amount of ametryn adsorbed at time zero ($t = 0$). This process was repeated every 5 days, until 90 days after application ($t = 90$). It was concluded that the degradation of the herbicide followed the first class kinetics ($\ln C_{(t)} = -kt + \ln C_{(t=0)}$) and is strongly influenced by soil pH. It was also found that the $t^{1/2}$ for ametryn was 26, 19, 12 and 11 days for LVA pH 4.4, LVA pH 4.9, LVA pH 5.8 and PVA pH 5.9, respectively. For the ametryn leaching study, it were used PVC

columns with 10 cm diameter and 50 cm length, filled with soil samples under study, being those irrigated next to field capacity for further herbicide application. Different rains (20, 40 and 80 mm) were simulated on top of the columns. After draining, these columns were placed horizontally in order to collect soil samples and sow the indicator plant (*Cucumis sativus*) for biological tests. The soil samples collected at different depths of the columns were conducted to a laboratory for extraction and quantification of the herbicide. It was concluded that soil pH and organic matter content influenced the ametryn leaching potential. It was verified that the bioassay method, despite not allowing the ametryn leaching quantification, in a direct way, was more efficient in determining herbicide movement in the soil due to the high sensibility of the indicator plant and, possibly, because sampling has been carried out improperly. It was concluded that ametryn shows low sorption, medium mobility and low persistence in the studied soils.

1 - INTRODUÇÃO GERAL

Com a expansão do agronegócio a utilização de agrotóxicos para o controle de pragas, doenças e de plantas daninhas tornou-se ferramenta indispensável nos sistemas de produção agrícola visando aumentar a quantidade e a qualidade dos produtos ofertados com menor custo (Vivian et al., 2007; Arantes et al., 2006). Dentre os agrotóxicos os herbicidas são de uso mais freqüente e por isso, detectados como contaminantes de águas superficiais e subterrâneas (Carter, 2000).

Atualmente, o Brasil é um dos maiores consumidores de agrotóxicos no mundo (Arantes et al., 2006). No entanto, faltam pesquisas e informações mais detalhadas sobre a interação desses produtos com os diferentes tipos de solos das regiões tropicais. Tais informações permitiriam otimizar o uso ou minimizar impactos desses produtos no ambiente.

Dentre as culturas de grande valor econômico no Brasil a cana-de-açúcar é plantada em seis milhões de hectares, sendo a segunda cultura no consumo de herbicidas no Brasil. Dentre os herbicidas mais utilizados nesta cultura destaca-se o ametryn (2-etilamina-4-isopropilamina-6-metiltio-s-2,4,6-triazina), pertencente a classe das triazinas. Este herbicida inibe o fotossistema II das plantas susceptíveis (Silva et al. 2007a,b) e pode ser utilizado em pré ou pós-emergência, em aplicação isolada ou em mistura com outros herbicidas para o controle de plantas daninhas mono ou dicotiledôneas (Prata et al., 2001).

Quanto ao impacto dos agrotóxicos no ambiente todo herbicida utilizado, de forma direta ou indireta, tem com seu destino final o solo, onde fica exposto a sofrer processos de degradação, sorção e movimentação tendo como resultados: a absorção do produto pelas plantas, a lixiviação para camadas subsuperficiais do solo, a degradação ou a formação de resíduos ligados (Prata e Lavorenti 2000). Enquanto as propriedades físicas e químicas do solo responsáveis pelos processos de sorção e movimentação podem ser medidas com relativa facilidade, a análise da capacidade de degradação química e bioquímica do ametryn é complexa (Javaroni et al. 1999).

Dentre os componentes do solo a matéria orgânica parece ter importante papel na persistência, degradação, biodisponibilidade, lixiviação e volatilidade dos herbicidas (Javaroni et al. 1999). Outro fator físico-químico importante na sorção de pesticidas em solos é o pH (Ferri et al., 2000). O pH altera o estado de ionização das moléculas de herbicidas iônicos influenciando a adsorção dos herbicidas aos colóides orgânicos e minerais do solo, além de favorecer outros tipos de ligações entre herbicidas não iônicos e os colóides do solo. Em consequência disto a degradação, a persistência e, principalmente, a atividade do herbicida são afetados pelo pH do solo, pois menor a quantidade de produto poderá estar disponível para a absorção pelas raízes das plantas (Bailey e White, 1970; Locke e Bryson, 1997).

Sendo assim, neste trabalho objetivou-se avaliar a sorção, dessorção, meia vida e o potencial de lixiviação do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH.

1.1 - LITERATURA CITADA

ARANTES, S.A.C.M.; LIMA, J.M.; NOBREGA, J.C.A.;GUILHERME, L.R.G.; JULIAO, L.G.F.; JESUS, E.A. Sorção da atrazina em solos representativos da sub-bacia do Rio das Mortes-MG. **Pesticidas: Revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, v. 16, p. 101-110, 2006.

BAILEY, G. W.; WHITE, J. L. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. **Residue Reviews**, v. 32, n.1, p. 29-92, 1970.

CARTER, A. D. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. **Weed Research**, v. 40, p. 113-122, 2000.

FERRI, M. V. W., VIDAL, R. A., MEROTTO JR., A. FLECK, N. G. Atividade dos herbicidas flumetsulam e trifluralin em diferentes valores de pH e densidade do solo. **Ciência Rural**, v.30, n.1, p. 11-14, 2000.

JAVARONI, R.C.A; LANDGRAF, M.D. e REZENDE, M.O.O, Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Quimica Nova**, v. 22, n. 1, p. 58-64, 1999.

LOCKE, M. A.; BRYSON, C. T. Herbicide-soil interactions in reduced tillage and plant residue management systems. **Weed Science**, v. 45, n. 2, p. 307-320, 1997.

PRATA, F. e LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. **Rev. Biociênc.**, v.6, n.2, p.17-22, 2000.

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B.; TORNIZIELO, V.L. Degradação e sorção da ametrina em dois solos com aplicação de vinhaça. **Pesq. Agropec. Bras.**, v.36, n.7, p. 975-981, 2001.

SILVA, A. A.; FERREIRA, F.A.; FERREIRA, L.R. Herbicidas: classificação e mecanismo de ação. In: SILVA, A.A.; SILVA, J.F. Ed. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Ed. UFV, 2007a. Cap.3, p. 83-148.

SILVA, A.A. VIVIAN, R.; OLIVEIRA Jr., R.S.O. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A.A.; SILVA, J.F. Ed. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Ed. UFV, 2007b. Cap.5, p. 189-248.

VIVIAN, R. QUEIROZ, M.E.L.R.; JAKELAITIS, A.; GUIMARÃES, A.A.; REIS, M.R.; CARNEIRO, P.M. e SILVA, A.A. *Perssistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar*. **Planta Daninha**, n.1, p. 111-124, 2007.

2 - Avaliação da Sorção e Dessorção do Ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH.

2.1 - RESUMO

Este trabalho teve como objetivo determinar os coeficientes de sorção e dessorção do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) com diferentes valores de pH. Para isso, amostras desses solos foram coletadas à profundidade de 0 a 20 cm, em pastagens degradadas sem utilização de herbicidas, da região de Viçosa, MG e, incubada ou não com calcário por 90 dias. Para este estudo foi utilizado o método “Batch slurry” conduzido em condições controladas de laboratório que consistiu em tomar 10,0 mL de solução com concentrações crescentes do padrão de ametryn, preparadas em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ as quais foram adicionadas a 2,00 g de solo, permanecendo sob agitação rotatória por 12 h (tempo de equilíbrio pré-determinado). Após centrifugação e filtração, a concentração do sobrenadante foi determinada por cromatográfica líquida de alta eficiência (CLAE), com detector UV a 245 nm. A dessorção foi avaliada utilizando as amostras contidas nos tubos, após os ensaios de sorção. Foram utilizados os tubos que continham a dose inicial de $25,0 \text{ mg L}^{-1}$ do produto. O Argissolo Vermelho-Amarelo apresentou o maior coeficiente de adsorção (K_{fa}) quando comparado ao Latossolo Vermelho-Amarelo independente dos valores de pH das amostras. Este fato foi atribuído ao maior teor de matéria orgânica do PVA quando comparado ao LVA. Quando se comparou o mesmo solo (LVA) em diferentes valores de pH observou-se que o aumento do pH ocasionou menor valor de K_{fa} . Baixos índices de histerese foram verificados para o ametryn nos solos estudados, o que representa risco de lixiviação deste herbicida no perfil desses solos.

Palavras-chave: Herbicida, comportamento no solo, cromatografia.

2.2 - ABSTRACT

Avaliation of ametryn sorption and desorption on red-yellow latosol and red-yellow ultisol with different pH values

The objective of this work was to determine the coefficients of ametryn sorption and desorption in Red-Yellow ultisol (PVA) and Red-Yellow latosol (LVA) with different pH values. For that, 0-20 cm depth soil samples were collected from degraded pastures without use of herbicides in the region of Viçosa, MG, and incubated or not with limestone for 90 days. For this study, it was used the "Batch slurry" method conducted under controlled laboratory conditions, that was to take 10.0 mL of a solution with increasing concentrations of ametryn standard, prepared in 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ solution which were added to 2.00 g of soil, remaining under rotating agitation for 12 h (pre-determined equilibrium time). After centrifugation and filtration, concentration of the supernatant was determined by high performance liquid chromatography (HPLC) with UV detection to 245 nm. Desorption was evaluated using the samples contained in the tubes, after the sorption trials. It were used the tubes containing the initial dose of 25 mg L⁻¹ of the product. The red-yellow ultisol presented the highest adsorption coefficient (K_{fa}) when compared to the red-yellow latosol independent of pH values of the samples. This was attributed to higher organic matter content on the PVA when compared to the LVA. When comparing the same soil (LVA) at different values of pH, it was observed that an increase in pH value resulted in a lower value of K_{fa} . Low hysteresis were observed for the ametryn in soils, which represents risk of leaching for this herbicide in the soil profile.

Key words: soil behaviour, chromatography, herbicide.

2.3 - INTRODUÇÃO

Com o mercado em expansão, os investimentos em melhorias na produção de cana-de-açúcar, assim como para outras culturas brasileiras, têm se intensificado, destacando-se os ganhos agrícolas obtidos pela eficiência no controle de plantas daninhas nessa cultura. Entre os métodos disponíveis, a utilização do controle químico, atualmente, é prática indispensável para a agricultura em larga escala, como a que ocorre com a cultura canavieira, onde diversos herbicidas são aplicados a cada ano. No país, 42 % dos agrotóxicos comercializados são herbicidas (Sindag, 2008).

Apesar dos benefícios alcançados com o seu uso, os herbicidas têm acarretado sérios problemas ambientais, sendo apontados como os compostos mais encontrados como contaminantes de águas de superfície e sub-superfície (Carter, 2000; Tanabe et al., 2001).

Embora existam estudos relativos ao comportamento de herbicidas em solos utilizados na cultura da cana-de-açúcar, a maioria desses se restringe às condições de clima temperado. No Brasil, especialmente em solos tropicais, estudos sobre os processos de distribuição e degradação de herbicidas no ambiente após a sua aplicação são raros (Oliveira Jr. et al., 2001; Andréa e Luchini, 2002; Inoue et al, 2002).

Recomendado para a cultura de cana-de-açúcar, entre outras, o ametryn [N-etil-N'-1(metiletil)-6-(metiltio)1,3,5-triazina-2,4-diamina], (Figura 1) é um herbicida seletivo pertencente ao grupo das triazinas simétricas (s-triazinas). É absorvido pelas raízes e folhas e translocado pelo xilema com movimento acrópeto, acumulando-se nos meristemas apicais (Sicbaldi et al 1997; Rodrigues, 1998). Apresenta solubilidade em água de 200 mg L^{-1} ; pKa: 4,1; Kow: 427; e Koc médio de 300 mL g^{-1} de solo. É medianamente lixiviável nos solos arenosos e a sua degradação no solo, em maior parte microbiana, mas também química, por processos de oxidação e hidrólise (Rodrigues e Almeida, 2005).

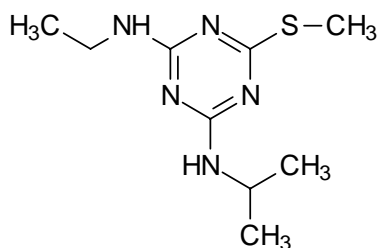


Figura 1 - Ametryn: fórmula estrutural

A sorção do ametryn pelos colóides é muito influenciada pelo pH e pelo teor de matéria orgânica. Também pode apresentar sorção negativa (dessorção), ocorrendo liberação para as plantas de moléculas anteriormente inativadas pelos colóides do solo (Silva et al. 2007b). 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). No entanto, na maioria das vezes a recomendação de herbicidas no Brasil somente leva em conta a seletividade destes produtos à cultura e a espécie infestante, desconsiderando o seu comportamento no ambiente.

A interação solo-herbicida afeta a disponibilidade do produto na solução do solo e conseqüentemente a sua eficácia no controle das plantas daninhas e a permanência de resíduos indesejáveis dos herbicidas no solo. Sabe-se que tanto o pH quanto as características físicas do solo podem influenciar a disponibilidade do herbicida no solo, afetando o seu potencial de injúria às plantas, todavia o efeito será diferenciado de acordo com as características químicas de cada herbicida (Ferri et al 2000). O potencial de injúria as culturas é determinado pela persistência do herbicida no solo e pela susceptibilidade da cultura ao produto químico utilizado (Ferri et al 2000).

Os herbicidas podem apresentar natureza iônica ou não-iônica (Silva et al. 2007b). O estado de ionização das moléculas dos herbicidas influencia sua sorção aos colóides orgânicos e minerais do solo, que por sua vez, afeta a degradação, a persistência e, principalmente, a sua atividade. Isto ocorre porque menor quantidade de herbicida poderá estar disponível para a absorção pelas raízes das plantas (Ferri et al. 2000). Além da sorção dos herbicidas no solo os processos de dissipação, tais como: degradação biológica, volatilização, lixiviação e transporte por erosão hídrica também afetam a absorção desses produtos pelas raízes das

plantas, e conseqüentemente a eficácia no controle de plantas daninhas e o risco de contaminação ambiental. Considerando que os solos são formados por materiais de origem diferentes formando um complexo argilo-orgânico com características físico - químicas variáveis as quais interagem com os herbicidas, muitos estudos ainda precisam ser feitos para se recomendar com segurança os herbicidas visando eficiência de controle e redução de impacto ambiental. Sendo assim, objetivou-se com este trabalho, determinar os coeficientes de sorção e dessorção do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH, visando recomendações seguras desse herbicida quanto a eficiência de controle das plantas daninhas e redução dos riscos de contaminação a mananciais de águas subterrâneas.

2.4 - MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados em laboratórios do Departamento de Fitotecnia e de Química da Universidade Federal de Viçosa utilizando-se amostras de Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), coletadas à profundidade de 0 a 20 cm, em pastagens degradadas sem utilização de herbicidas, da região de Viçosa, MG. Após a coleta, as amostras de solo foram peneiradas em malha de 4 mm e, posteriormente, armazenadas em caixas de polietileno de 1.000 L. As amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo foram divididas em três sub-amostras, sendo duas partes tratadas com calcário dolomítico (PRNT = 80%) com diferentes doses e incubadas por 90 dias, em condição de umidade próxima a capacidade de campo, permanecendo a terceira parte sem alteração do pH (4,4). Todas as amostras foram caracterizadas física e quimicamente (Tabela 1).

Tabela 1 - Caracterização física e química e classificação textural das amostras de solo utilizadas no experimento. Viçosa – MG.

Análise granulométrica										
Solo	Argila	Silte	Areia fina	Areia Grossa	Classificação textural					
LVA	44	15	17	24	Argiloso					
PVA	25	16	22	37	Franco Argilo-Arenoso					

Análise química										
Solo	pH	P	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	H ⁺ Al	CTC total	V	m	MO
	H ₂ O	(cmol dm ⁻²)						(%)		dag kg ⁻¹
LVA	4,4	1,7	27	0,6	0,2	8,25	2,29	10	63	1,70
LVA	4,9	1,7	27	1,0	0,4	7,26	2,37	15	44	1,70
LVA	5,8	1,7	27	9,2	2,6	0,99	11,87	92	0	1,70
PVA	5,9	5,2	81	2,8	1,4	2,64	4,47	63	0	2,55

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997).

Determinação do Tempo de Equilíbrio para os ensaios de sorção e dessorção

Inicialmente, foi avaliado pelo método de “*batch equilibrium*” (OECD, 1993) o tempo necessário para o equilíbrio da sorção do ametryn nos solos. Para isso, uma solução contendo 10,0 mg L⁻¹, obtida a partir de uma solução estoque de 1.000 mg L⁻¹ de ametryn (grau técnico), foi preparada em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Em seguida, 10,0 mL da solução de CaCl₂, contendo o ametryn, foi adicionada em tubos de polipropileno, nos quais continham 2,00 g de solo. Cada tubo, contendo solução e o solo, devidamente vedado, foi colocado sob agitação em diferentes tempos (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 8,0; 12; 16; 20 e 24 horas) à uma temperatura de 27 ± 2 °C. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm, por sete minutos. Parte do sobrenadante foi filtrado, em filtro *milipore* com membrana PTFE de 0,45 µm, para posterior análise cromatográfica e o restante descartado. O tempo de equilíbrio considerado foi aquele no qual a concentração da solução analisada permaneceu constante. Todas as análises foram

realizadas em triplicata e os dados obtidos submetidas à análise estatística para interpretação dos resultados.

Sorção e Dessorção

Para avaliar a sorção do ametryn no solo foram preparadas, a partir da solução estoque, soluções nas concentrações de 0; 5; 10; 25; 50 e 100 mg L⁻¹ do herbicida em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Em tubos de polipropileno contendo 2,00 g de solo foram adicionados 10,0 mL das soluções de trabalho. Em seguida estes tubos foram colocados sob agitação à temperatura de 27 ± 2 °C pelo tempo considerado como tempo de equilíbrio, determinado anteriormente. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm por sete minutos. O sobrenadante foi retirado e filtrado em filtro *milipore* de 0,45 µm, para posterior análise cromatográfica. Os ensaios de dessorção, foram realizados, adicionando o mesmo volume de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, isenta de herbicida, aos tubos que continham, 25,0 mg L⁻¹ de ametryn, antes do ensaio de adsorção. Esses tubos foram submetidos à nova agitação, pelo mesmo tempo e na mesma temperatura nos quais foram realizados os ensaios de adsorção. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm, por 7 minutos. O sobrenadante foi totalmente retirado, sendo parte, filtrado em filtro *milipore* de 0,45 µm, para posterior análise cromatográfica. O procedimento para dessorção foi repetido por três vezes consecutivas (12, 24 e 36 h), sendo todos os experimentos conduzidos em triplicata. Calculou-se, em seguida, a quantidade de herbicida sorvido ao solo (Cs) em mg kg⁻¹ por diferença entre, a quantidade de solução padrão, inicialmente, adicionada ao solo (Cp) em mg L⁻¹ e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio (Ce) em mg L⁻¹. De posse dos valores de Ce e de Cs, fez-se uso da equação de Freundlich ($C_s = K_f C_e^{1/n}$) para obtenção dos coeficientes de adsorção, onde K_f e $1/n$ são constantes empíricas que representam a capacidade e intensidade de sorção, respectivamente. As isotermas de Freundlich são utilizadas para esse tipo de ensaio para que o processo sorativo possa ser interpretado. O índice de histerese (H) que representa a capacidade do composto em permanecer adsorvido também foi calculado utilizando-se a equação $H = n_a/n_d$, sendo n_a e n_d as curvaturas das curvas representadas nos gráficos de sorção e dessorção, respectivamente.

Quantificação

A quantificação do ametryn foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) no Laboratório de Síntese de Agroquímicos (LASA) do departamento de Química da UFV. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo líquido de alta eficiência da Shimadzu SPD 2A, equipado com detector UV a 245 nm e coluna Varian de fase reversa C18 (250 x 4 mm) e 5 µm de espessura de poro. O volume de injeção foi de 20,0 µL e a fase móvel composta por água e acetonitrila na proporção de 52:48% (v:v) e acidificada com 0,1% de ácido fosfórico concentrado para se obter pH ≈ 2. O fluxo utilizado foi de 1,2 mL min⁻¹. A solução estoque do herbicida foi preparada a partir do padrão com 98,3% de pureza, solubilidade 200 mg L⁻¹ (22°C), pKa 4,1 e log Kow de 2,63, na concentração de 1.000 µg mL⁻¹ em acetonitrila sendo as soluções de trabalho preparadas em solução aquosa de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, em concentrações crescentes, a partir da diluição da solução estoque. A quantificação foi realizada por meio da comparação das áreas obtidas nos cromatogramas para cada ensaio pelo método de calibração externa (padrão externo) e a identificação, pelo tempo de retenção.

2.5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

O tempo de equilíbrio de sorção do ametryn nos solos foram avaliados, neste estudo e os resultados permitiram concluir que em 12 horas de contato, esse equilíbrio é atingido (Figura 2), uma vez que, a partir desse tempo não houve mais variação da concentração do herbicida na solução sobrenadante. Na solução do solo, as moléculas tendem a atingir o equilíbrio entre a fase sorvida e a que permanece em solução. A absorção do herbicida pelas plantas, a sua eficácia no controle das plantas daninhas e o transporte deste no solo dependem em grande parte do equilíbrio entre os processos de sorção e dessorção. Geralmente, a eficiência e mobilidade dos herbicidas decrescem com o aumento da sua sorção pelos colóides do solo (Oliveira et al. 2005).

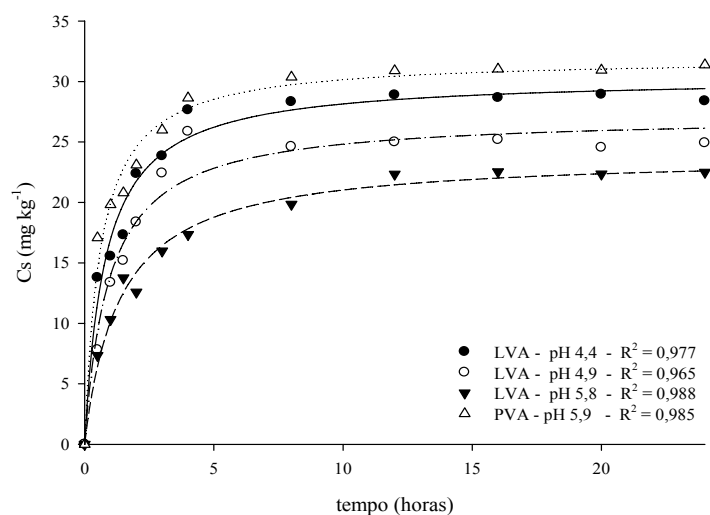


Figura 2 – Sorção do ametryn em LVA pH 4,4 ($\hat{Y}=30,3796x/(0,7937+x)$), LVA pH 4,9 ($\hat{Y}=27,1800x/(0,9542+x)$) LVA pH 5,8 ($\hat{Y}=23,8904x/(1,3619+x)$) e em PVA pH 5,9 ($\hat{Y}=31,9598x/(0,6008+x)$), em função do tempo de agitação, em horas.

A curva padrão, obtida pela injeção dos padrões e o cromatograma do ametryn com seu respectivo tempo de retenção (13 minutos) estão representados na figura 3 e 4, respectivamente.

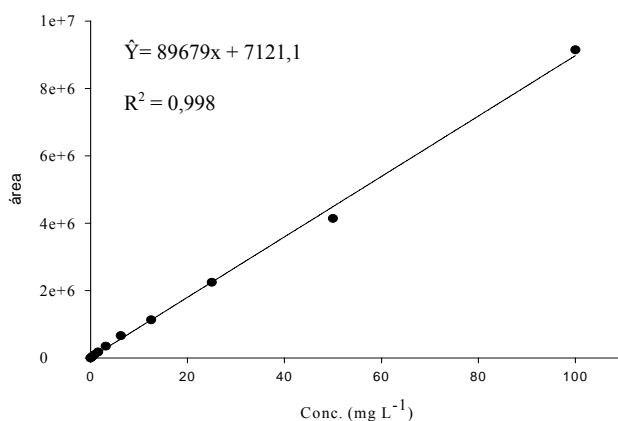


Figura 3 – Curva padrão do ametryn em solução de CaCl_2 0,01 mol L^{-1}

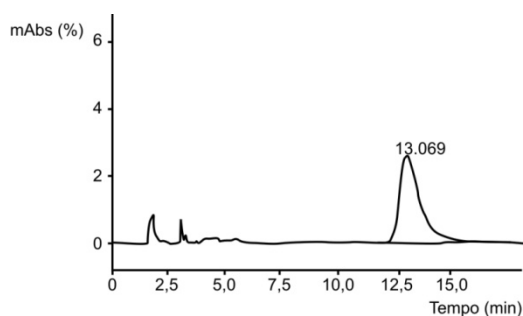


Figura 4 – Cromatograma de um padrão do ametryn ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$), em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com seu respectivo tempo de retenção (13 min.)

Comparando os efeitos das características químicas dos solos (Tabela 1), na sorção do ametryn, verificou-se para o mesmo tipo de solo valores inversos entre pH e coeficiente de sorção (Figuras 5 e 6). Todavia quando se compara o coeficiente de sorção entre os solos com valores de pH próximos (5.8 e 5.9) verifica-se que maior sorção do ametryn ocorreu no Argissolo Vermelho-Amarelo em comparação com o Latossolo Vermelho-Amarelo. Verifica-se também, (Tabela 1) que o Latossolo apresenta maior teor de argila do que Argissolo, e este, maior teor de matéria orgânica do que o Latossolo. Isto evidencia que nestas condições de pH a matéria orgânica foi muito mais importante do que a argila na sorção do ametryn. Esse fato é explicado segundo a teoria de Brusseau e Rao (1989), que diz que, a matéria orgânica é o principal material adsorvente do solo, uma vez que, ela possui sítios tridimensionais que atuam na retenção dos compostos iônicos e não iônicos. Nos herbicidas com valores de K_d entre 1 e 10 mL g^{-1} , pequenas mudanças na sorção podem acarretar grandes variações na quantidade de produto na solução do solo e, conseqüentemente, na sua lixiviação.

Observa-se (Figura 5) que o coeficiente de adsorção do ametryn foi diferente para cada solo e pH avaliados. Atribuiu-se este fato as interações entre os sítios sortivos, seja da matéria orgânica ou dos minerais de argila, e às moléculas do herbicida que são diferentes para solo e condições do pH do meio. Essas interações podem ocorrer por ligações de hidrogênio e/ou por interações entre as moléculas do herbicida com os íons na superfície dos colóides (Oliveira et al. 2005).

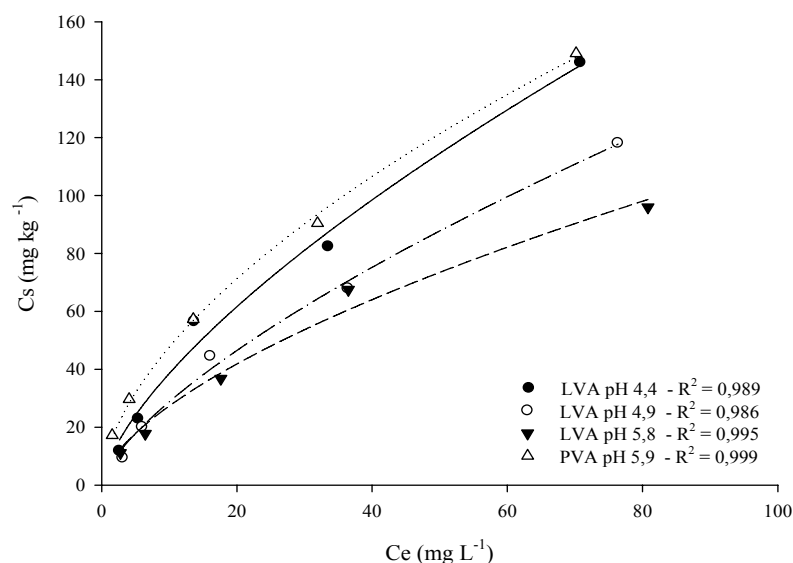


Figura 5 - Estimativa das isotermas de adsorção do ametryn em LVA pH 4,4 ($\hat{Y}=8,1188 Ce^{0,6766}$), LVA pH 4,9 ($\hat{Y}=6,6460 Ce^{0,6143}$), LVA pH 5,8 ($\hat{Y}=5,8366 Ce^{0,6929}$) e em PVA pH 5,9 ($\hat{Y}=12,5151 Ce^{0,5807}$) em função da concentração em equilíbrio (C_e).

Quando se observa as isotermas de Freundlich, estimadas neste trabalho as quais descrevem a sorção do ametryn nos solos estudados (Fig. 5) verifica-se que estas são do tipo L (alta afinidade do material adsorvente e curvatura inicial convexa), uma vez que o parâmetro n da equação de Freundlich foi $< 1,0$ (Giles et al., 1960). Este resultado confirma os observados na literatura citados por Silva et al. (2007b) os quais afirmam que herbicidas cuja sorção no solo é muito dependente da matéria orgânica, geralmente apresentam isoterma do tipo L.

Quando se compara os valores dos coeficientes de determinação das isotermas de Freundlich, que descrevem a sorção do ametryn nos solos, na forma não linearizada (Fig. 5) e linearizada (Fig. 6), verifica-se que ambas foram satisfatórias para descrever esse comportamento, uma vez que os resultados tiveram uma boa coincidência com os valores obtidos experimentalmente para o K_d (Tabela 2). Segundo Barizon et al. (2005), quando se adota a linearidade assume-se que a sorção do ametryn ocorre com baixa dependência da concentração do herbicida na solução do solo.

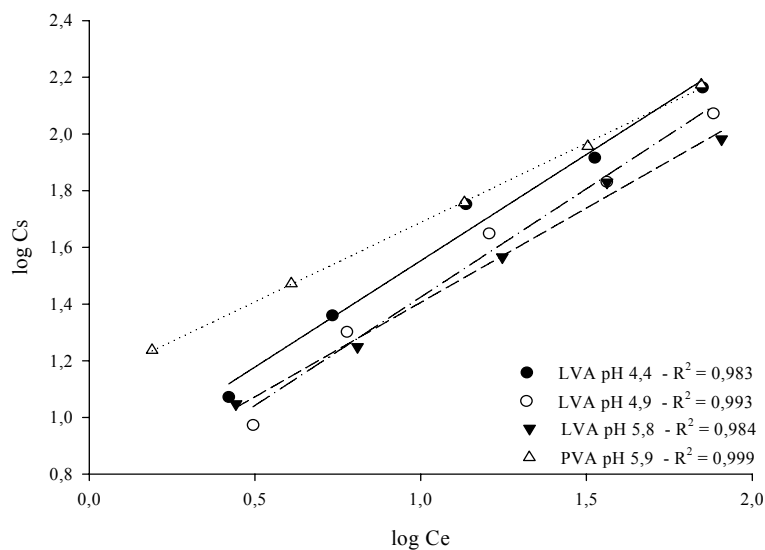


Figura 6 - Estimativa das isotermas de adsorção do ametryn em LVA pH 4,4 ($\hat{Y} = 0,8026 + 0,7501 \log Ce$), LVA pH 4,9 ($\hat{Y} = 0,7397 + 0,6660 \log Ce$), LVA pH 5,8 ($\hat{Y} = 0,6600 + 0,7645 \log Ce$) e em PVA pH 5,9 ($\hat{Y} = 1,1283 + 0,5596 \log Ce$) em função do logaritmo da concentração em equilíbrio(Ce). As curvas representam o modelo linearizado de Freundlich.

O processo de dessorção (Fig. 7 e 8) em um mesmo solo apresentou diferentes coeficientes de dessorção, em função do pH do meio. Acredita-se que é na solução do solo que se inicia grande parte dos processos e reações que ditam o destino de pesticidas no ambiente, como lixiviação, retenção e degradação. Dentre as reações que determinam esta disponibilidade, a dessorção é de fundamental importância (Barizon et al., 2005). Por este motivo acredita-se que uma simples calagem do solo pode alterar de modo significativo a disponibilidade do ametryn no solo quanto a sua eficiência no controle de plantas daninhas, persistência e potencial de acumulação em águas subterrâneas. Isto fica evidenciado na Tabela 3 onde se observa que no LVA com pH 5,8 houve menor sorção do ametryn quando comparado ao LVA com valores de pHs 4,4 e 4,9. Acredita-se que com o aumento do pH do meio ocorra diminuição da quantidade de ametryn que se encontra na forma protonada reduzindo assim, as possibilidades de sorção do herbicida pelos colóides do solo. Tomando-se como base os coeficientes Kf_a , n_a , Kf_d , n_d e H (Tabela 2), observa-se que a ordem crescente de adsorção do ametryn nos solos estudados foi LVA pH 5,8 < LVA pH 4,9 < LVA pH 4,4 < PVA pH 5,9.

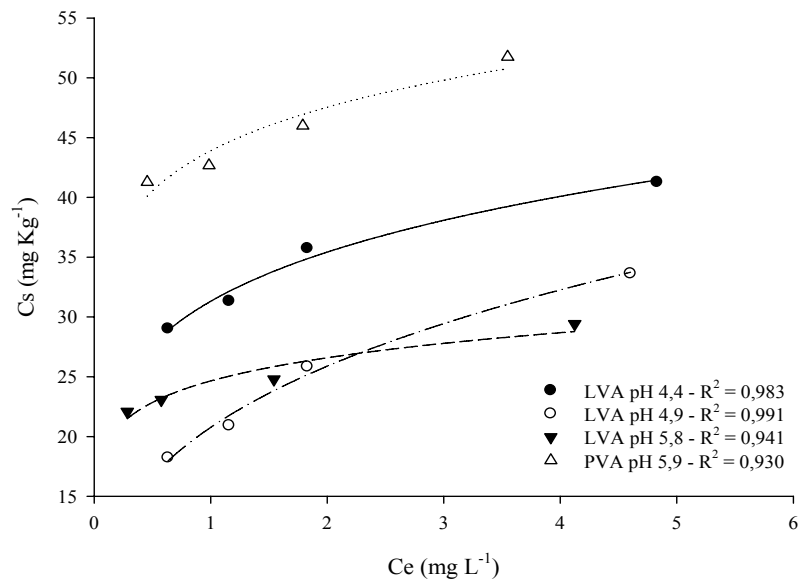


Figura 7 - Estimativas das isothermas de dessorção do ametryn em LVA pH 4,4 ($\hat{Y} = 31,3075 Ce^{0,1783}$), LVA pH 4,9 ($\hat{Y} = 24,6475 Ce^{0,1093}$), LVA pH 5,8 ($\hat{Y} = 20,7614 Ce^{0,3180}$) e em PVA pH 5,9 ($\hat{Y} = 43,8998 Ce^{0,1149}$) em função da concentração em equilíbrio (C_e).

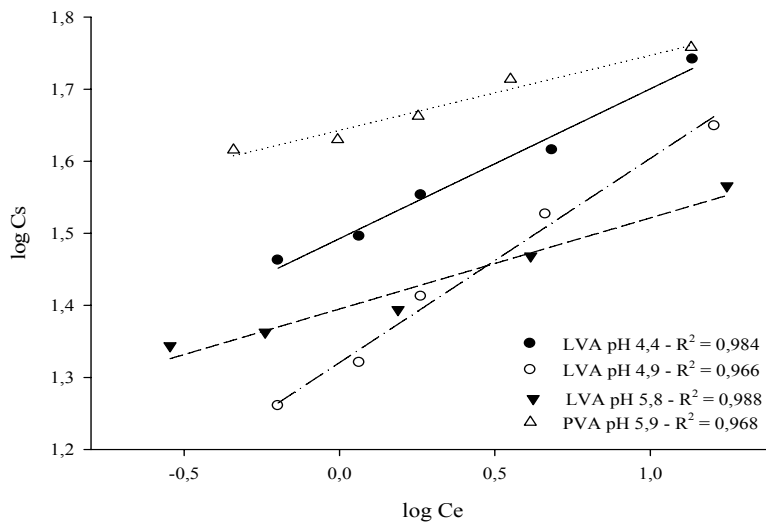


Figura 8 - Estimativa das isothermas de dessorção do ametryn em LVA pH 4,4 ($\hat{Y} = 1,4927 + 0,2078 \log C_e$), LVA pH 4,9 ($\hat{Y} = 1,3951 + 0,1264 \log C_e$), LVA pH 5,8 ($\hat{Y} = 1,3206 + 0,2834 \log C_e$) e em PVA pH 5,9 ($\hat{Y} = 1,6430 + 0,1041 \log C_e$) em função do logaritmo da concentração em equilíbrio (C_e). As curvas representam o modelo linearizado de Freundlich.

Observa-se também que os coeficientes de dessorção foram superiores aos coeficientes de sorção, e que o oposto foi verificado para o parâmetro N . Este fato, que também foi observado por outros autores (Vivian et al., 2007; Selim e Zhu, 2005), caracteriza o fenômeno de histerese. Na Tabela 2 observa-se ainda, que todos os valores de n_a encontrados estão abaixo de 0,80, evidenciando pouca dependência da sorção do herbicida com a concentração.

No Latossolo Vermelho-Amarelo maior sorção do ametryn no solo foi observada em pH (4,4) ou valor mais próximo ao pK_a (4,1) do herbicida. De acordo com Mersie e Foy, (1985) e, Oliveira et al., (2005), a sorção máxima de vários herbicidas tem ocorrido em valores de pH próximos de seu pK_a . Todavia, quando se elevou o pH do Latossolo Vermelho-Amarelo de 4,4 para 4,9 aumentou-se, de forma significativa o índice de histerese do ametryn (Tabela 2). Isto significa que, neste pH a quantidade de herbicida que tende a retornar à solução do solo diminui. Uma vez que quanto maior o índice de histerese (H) menor a capacidade dessorativa do herbicida, ou seja, mais dificilmente, este herbicida estará, novamente, disponível para as plantas. Pode-se observar também que o mesmo solo, com pH 5,8, foi o que apresentou o menor índice de histerese (H).

Tabela 2 – Valor experimental encontrado para K_d e valores estimativas dos coeficientes de adsorção ($\log K_{f_a}$ e N_a), dessorção ($\log K_{f_d}$ e N_d), segundo a equação de Freundlich e índice de histerese (H) do ametryn em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) com diferentes valores de pH e em Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA).

Tipos de Solos	Sorção				Dessorção			H (n_a/n_d)
	K_d	K_{f_a}	N_a	R^2	K_{f_d}	N_d	R^2	
LVA pH 4.4	6,35	8,12	0,6766	0,989	31,31	0,1783	0,983	3,79
LVA pH 4.9	5,49	6,64	0,6143	0,986	24,65	0,1093	0,991	5,62
LVA pH 5.8	4,57	5,83	0,6929	0,995	20,76	0,3180	0,941	2,18
PVA pH 5.9	13,44	12,51	0,5807	0,999	43,90	0,1149	0,930	5,05

Os valores encontrados dos índices de histerese indicam que os mecanismos atuantes nos processos de sorção são distintos em diferentes valores de pH, uma vez que a menor capacidade dessortiva não correspondeu à ordem decrescente de sorção do ametryn. A ordem crescente para o índice de histerese do ametryn nos solos estudados (Tabela 2) foi LVA pH 5,8 < LVA pH 4,4 < LVA pH 4,9 < PVA pH 5,9. Vivian et al. (2007), trabalhando com o ametryn em diferentes solos também observou que os índices de histerese para o ametryn não correspondiam à ordem decrescente de sua adsorção. O autor atribuiu isto ao fato de que a compreensão do processo de dessorção não dependem somente do coeficiente de sorção, mas da forma como este herbicida interage na superfície adsorvente. Segundo Vivian et. al. (2007) a maior interação do ametryn pelos colóides do solo no ensaio de dessorção ocorre por meio de interações de superfície, como ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals. Todavia, esses autores afirmam que interações hidrofóbicas também podem contribuir para o fenômeno de histerese positiva.

2.6 - CONCLUSÕES.

A sorção do ametryn é muito influenciada pelo pH e pelo teor de matéria orgânica do solo. Para um mesmo tipo de solo o aumento do pH proporcionou redução da sorção do herbicida enquanto o solo com maior teor de matéria orgânica (PVA pH 5,9) apresentou maior sorção quando comparado ao solo com menor teor de matéria orgânica (LVA pH 5,8). Quanto à dessorção concluiu-se que o ametryn apresenta esta característica em ambos os solos estudados, sendo a dessorção também influenciada pelo pH e teor de matéria orgânica do solo. O índice de histerese do ametryn verificado nos solos estudados não seguiu a ordem decrescente de adsorção do herbicida.

2.7 - LITERATURA CITADA

ANDREA; M.M.; LUCHINI, L. C. Comportamento de pesticidas em solos brasileiros: a experiência do Instituto Biológico/SP. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - Boletim Informativo**, v.27, n.2, p.22-24, 2002.

BARIZON, R.R.M; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B.; TORNISIELO, V.L. Sorção e dessorção do imazaquin em solos com diferentes características granulométricas, químicas e mineralógicas. **Rev. Bras. Ci. Solo**, v. 29, p. 695-703, 2005.

BRUSSEAU, M. L.; RAO, P. S. C. The influence of sorbate-organic matter interactions on sorption nonequilibrium. **Chemosphere**, v. 18 n. 9/10, p. 1691-1706, 1989.

CARTER, A. D. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. **Weed Res.**, v. 40, p. 113-122, 2000.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

FERRI, M. V. W., VIDAL, R. A., MEROTTO JR., A. FLECK, N. G. Atividade dos herbicidas flumetsulam e trifluralin em diferentes valores de pH e densidade do solo. **Ciência Rural**, v.30, n.1, 2000.

GILES, C.H. et al. Studies in adsorption: part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of specific surface areas of solids. **J. Chem. Soc.**, v. 111, p. 3973-3993, 1960.

INOUE, M.H.; MARCHIORI JR., O.; OLIVEIRA Jr., R.S.; CONSTANTINI, J. e TORMENA, C.A. Calagem e o potencial de lixiviação de imazaquin em colunas de solo. **Planta Daninha**, v.20, n.1, p. 125-132, 2002.

MERSIE, W.; FOY, C. L. Phytotoxicity and adsorption of chlorsulfuron as affected by soil properties. **Weed Sci.**, v. 33, n. 4, p. 564-568, 1985.

OECD – Organization for Economic Co-operation and Development. **OECD guidelines for testing of chemicals**, adsorption, 106. OECD, Paris, France, 1993.

OLIVEIRA, M. F. et al. Sorção e hidrólise do herbicida Flazasulfuron. **Planta Daninha**, v.23, n.1, p. 101-113, 2005.

OLIVEIRA JR., R. S; KOSKINEN, W. C; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides in brazilian soils. **Weed Res.** v. 41, p. 97-110, 2001.

PROCÓPIO, S. O; SILVA, A. A; PIRES, F. R. Influência da matéria orgânica do solo na atividade de herbicidas. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Boletim informativo**, n° 2, p. 13-15, 2002.

RODRIGUES, B.N. Guia de Herbicidas. 4ª. Ed. Londrina: edição do autor, 1998, 648p.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.R. **Guia de herbicidas**. 5ª ed, Londrina: Edição dos Autores, 2005. 591p.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1992. 657p.

SELIM, H. M. e ZHU, H. Atrazine sorption-desorption by sugarcane mulch residue. **J. Environ. Qual.**, v. 34, p. 325-335, 2005.

SICABALDI, F., SACCHI, G.A., TREVISAN, M., DEL RE, A.A.M. Root uptake and xylem translocation of pesticides from different chemical classes. **Pestic. Sci.**, v.37, p. 31-37, 1997.

SILVA, A. A.; FERREIRA, F.A.; FERREIRA, L.R. Herbicidas: classificação e mecanismo de ação. In: SILVA, A.A.; SILVA, J.F. Ed. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Ed. UFV, 2007a. Cap.3, p. 83-148.

SILVA, A.A. VIVIAN, R.; OLIVEIRA Jr., R.S.O. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A.A.; SILVA, J.F. Ed. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Ed. UFV, 2007b. Cap.5, p. 189-248.

SINDAG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br/upload/compimp>>. Acesso em: 10.02.2007.

TANABE, A. et al. Seasonal and special studies on pesticides residues in surface waters of the Shinano river in Japan. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, p. 3847-3852, 2001.

VIVIAN, R. QUEIROZ, M.E.L.R.; JAKELAITIS, A.; GUIMARÃES, A.A.; REIS, M.R.; CARNEIRO, P.M. e SILVA, A.A. *Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar*. **Planta Daninha**, n.1, p. 111-124, 2007.

3 - Determinação da meia-vida do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH

3.1 - RESUMO

Objetivou-se com este trabalho determinar a meia-vida ($t_{1/2}$) do herbicida ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH. Para isso, vasos revestidos internamente com filme plástico, foram preenchidos com 330,0 g de amostras dos solos em estudo (Latossolo Vermelho-Amarelo – LVA com valores de pH corrigidos para 4,4, 4,9 e 5,8, e Argissolo Vermelho-Amarelo - PVA com pH 5,9), coletados em pastagens degradadas isentas da aplicação de herbicidas. A essas amostras de solos, foi aplicado o ametryn na dose de 5,0 L ha⁻¹. Doze horas após esta aplicação foi retirada as primeiras amostras de solo dos vasos para determinação da concentração no tempo zero, e a cada cinco dias foram retiradas novas amostras de outros vasos (dois por vez) para a determinação da concentração de ametryn ao longo do tempo. A extração do ametryn da matriz solo foi realizada por Extração Sólido Líquido com Partição em Baixa Temperatura (ESL-PBT), e o herbicida quantificado, por cromatografia líquida. Foi realizado, em paralelo, um teste biológico para determinação indireta da persistência do herbicida. Resultados observados indicaram que a meia-vida $t_{1/2}$ do ametryn nos solos avaliados foi de 26, 19, 12 e 11 dias para os solos LVA pH 4,4; LVA pH 4,9; LVA pH 5,8, e PVA pH 5,9, respectivamente. Ambos os métodos (cromatografia ou bioensaios) utilizados para avaliação da persistência do ametryn nos solos evidenciaram que a degradação deste herbicida é muito influenciada pelo pH do solo e pelo teor de matéria orgânica.

Palavras-chave: Persistência, características do solo, CLAE, Teste biológico

3.2 - ABSTRACT

Determination of half-life of ametryn on red-yellow latosol and red-yellow ultisol with different pH values

The objective of this study was to determine the half-life ($t_{1/2}$) for the herbicide ametryn in red-yellow latosol (LVA) and red-yellow ultisol (PVA) with different pH values. For that, plastic pots coated inside with plastic film were filled with 330 g of samples from the soils under study (LVA with pH values adjusted to 4.4, 4.9 and 5.8, and PVA pH 5.9) collected in degraded pastures without herbicide application. In these soil samples ametryn was applied at a dose of 5.0 ha L⁻¹. Twelve hours after the application, it were extracted the first soil samples from the pots to determine the concentration at zero time, and then, every five days it were taken new samples from other pots (two per time) to determine ametryn concentration over time. Ametryn extraction from the soil matrix was performed by Solid Liquid Extraction with Partition in Low Temperature (SLE-PLT) and quantified by liquid chromatography. It was carried out, alongside, a biological test for indirect determination of the herbicide persistence. Results indicated that ametryn half-life ($t_{1/2}$) on the evaluated soils was 26, 19, 12 and 11 days in LVA soil pH 4.4; pH 4.9; pH 5.8 and PVA pH 5.9, respectively. Both methods (chromatography or bioassay) used to evaluate the ametryn persistence in soils showed that degradation of this herbicide is strongly influenced by soil pH and organic matter content.

Key words: persistence, HPLC, soil characteristics, bioassay.

3.3 - INTRODUÇÃO

A persistência de um herbicida no solo depende dos processos de dissipação: evaporação, lixiviação, escoamento superficial, absorção por plantas, e da taxa de degradação física, química e biológica da molécula (Silva et al. 2007b). Os processos de degradação químicos, físicos ou biológicos podem resultar na mineralização total do herbicida ou na sua conversão em metabólitos secundários (Nakagawa e Andrea, 2000). Entre esses processos, maior importância tem sido atribuída à degradação biológica, que está relacionada a atividade dos microrganismos presentes no solo (Graham-Bryce, 1981).

Durante o processo de dissipação, uma parte do pesticida aplicado pode permanecer no solo na forma de resíduos. Esses resíduos podem ser o próprio composto ou seus metabólitos e, podem estar na forma extraível ou ligada ao solo (Nakagawa e Andrea, 2000). O resíduo ligado é formado por meio de ligações de hidrogênio e troca catiônica, dentre outros, entre a molécula do pesticida e a matéria orgânica do solo. As conseqüências da formação de resíduo ligado podem ser: a diminuição da degradação do pesticida e a perda da sua identidade química (Calderbank, 1989), a perda da sua atividade biológica (Kaufman, 1976), a alteração da sua absorção pelas plantas, e a alteração do escoamento superficial e da lixiviação desses compostos (Nakagawa e Andrea, 2000).

O ametryn [N-etil-N'-1(metiletil)-6-(metiltio)1,3,5-triazina-2,4-diamina] (Figura 1) é um herbicida seletivo pertencente ao grupo das triazinas simétricas (s-triazinas). É absorvido pelas raízes e folhas (Sicbaldi et al., 1997; Rodrigues; Almeida, 2005) e translocado pelo xilema com movimento acrópeto, acumulando-se nos meristemas apicais (Silva et. al. 2007a). Apresenta solubilidade em água de 200 mg L^{-1} ; pKa: 4,1; K_{ow} : 427; e K_{oc} médio de 300 mL g^{-1} de solo. É medianamente lixiviável nos solos arenosos (Rodrigues; Almeida, 2005).

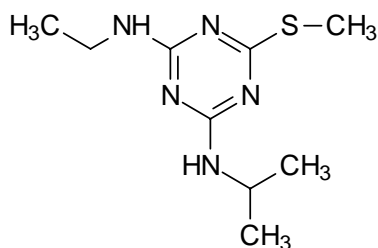


Figura 1 - Ametryn: fórmula estrutural

A degradação do ametryn no solo é, em maior parte microbiana, mas também química por processos de oxidação e hidrólise (Silva et al., 2007). É facilmente absorvido pelas raízes e folhas de plantas e apresenta persistência média no solo nas doses recomendadas de 4 a 6 meses em condições tropicais e subtropicais, podendo ser maior que nove meses se usado em doses elevadas, dependendo do clima e tipo de solo (Silva et al., 2007). É pouco móvel no solo sendo muito sorvido por colóides orgânicos e minerais. Sua sorção pelos colóides é influenciada pelo pH e teor de matéria orgânica (Silva et al., 2007). Acredita-se que também pode apresentar sorção negativa (dessorção), ocorrendo liberação para as plantas de moléculas anteriormente inativadas pelos colóides do solo (VIVIAN et.al, 2006).

A utilização intensiva de agrotóxicos, com a finalidade de se obter elevada produtividade agrícola, durante o último século, teve papel fundamental na contaminação ambiental, sobretudo em águas superficiais (Ochi et al., 2006). Portanto, existe a necessidade de monitoramento ambiental constante, assim como o desenvolvimento de diferentes métodos analíticos que visem à identificação, quantificação e a elucidação do comportamento dos resíduos de herbicidas no solo. Estudos realizados nos EUA e divulgados pela Exttoxnet – Extension Toxicology Network, 2005 confirmaram a detecção do ametryn em águas superficiais e subterrâneas de seis estados dos Estados Unidos. Também Mitchell et al. (2005) identificaram resíduos de ametryn ($0,3 \mu\text{g L}^{-1}$) e outros quatro herbicidas em águas de rios pertencentes à região de Mackay Whitsunday na Austrália. Singh (2003) relata que vários estudos em lençóis aquíferos subterrâneos de regiões agrícolas dos Estados Unidos têm apresentado contaminações por herbicidas. No estado de São Paulo, em regiões com intenso

cultivo de cana-de-açúcar a contaminação de cursos d'água por ametryn, atrazine e simazine, foi comprovada (Monteiro et al., 2008).

A persistência de um composto no ambiente é, normalmente medida, pela meia-vida, que é definida como o tempo necessário para que ocorra a dissipação de 50% da quantidade inicial do herbicida aplicado (Silva et al. 2007b). A meia-vida de um herbicida varia com o solo e o clima e é extremamente importante para prever o risco de contaminação de lençóis freáticos conforme modelo proposto por Gustafson (1989).

Objetivou-se com este trabalho determinar a meia vida ($t_{1/2}$) do ametryn em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), com diferentes valores de pH e em um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA).

3.4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização deste trabalho amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e de um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) foram coletadas em áreas isentas da aplicação de herbicidas, na profundidade de 0 a 20 cm em áreas de pastagens degradadas, isentas da aplicação de herbicidas, da região de Viçosa, MG. As amostras do LVA foram divididas em três partes; duas delas foram incubadas com diferentes quantidades de CaCO_3 por 90 dias, com o intuito de se obter amostras com valores diferentes de pH. Após o período de incubação todas as amostras dos solos foram submetidas à análises física, química e classificação textural para a devida caracterização dos solos (Tabela 1).

Tabela 1 - Caracterização física e química e classificação textural das amostras de solo utilizadas no experimento. Viçosa – MG.

Análise granulométrica					
Solo	Argila	Silte	Areia fina	Areia Grossa	Classificação textural
LVA	44	15	17	24	Argiloso
PVA	25	16	22	37	Franco Argilo-Arenoso

Análise química										
Solo	pH	P	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	H ⁺ Al	CTC total	V	m	MO
	H ₂ O	(cmol dm ⁻²)					(%)		dag kg ⁻¹	
LVA	4,4	1,7	27	0,6	0,2	8,25	2,29	10	63	1,70
LVA	4,9	1,7	27	1,0	0,4	7,26	2,37	15	44	1,70
LVA	5,8	1,7	27	9,2	2,6	0,99	11,87	92	0	1,70
PVA	5,9	5,2	81	2,8	1,4	2,64	4,47	63	0	2,55

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997).

Montagem do experimento

Após o preparo, foram colocados 300,0 g dos solos em estudo, em vasos previamente impermeabilizados com filme de polietileno e, tratadas com ametryn na dose de 2,5 kg ha⁻¹. A aplicação do ametryn foi realizada à superfície dos vasos com um pulverizador de precisão equipado com bico TT 110.02 aplicando-se o equivalente 150,0 L ha⁻¹ de calda. Após isso, os vasos contendo os diferentes solos (400 vasos no total) foram tratados com o herbicida, encaminhados à casa de vegetação do departamento de fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa onde foram irrigados até que atingissem uma condição próxima à capacidade de campo. Foi retirado todo o solo contido nos vasos (dois vasos de cada solo) 12 horas após a aplicação do ametryn, para determinação da concentração inicial do herbicida. Após isso, a cada intervalo de 5 dias, foram retiradas novas amostras, sempre retirando todo o solo de dois vasos por vez (duplicata), para novas análises

visando determinar concentração do herbicida no solo em laboratório. Para extração do ametryn do solo em laboratório, as amostras passaram pelo processo de quarteamento para redução da massa a ser utilizada, e em seguida foram submetidas à extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL-PBT). A quantificação do ametryn no solo foi sempre realizada em triplicata, por CLAE.

Para confirmação do resultado cromatográfico foi escolhida, aleatoriamente, o extrato de uma amostra para determinação por cromatografia gasosa, acoplado a um espectômetro de massa (CG-MS). Além disso, também para confirmação dos resultados de meia-vida obtidos por cromatografia, foi escolhido, aleatoriamente, amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo com pH 5,8 para realização do bioensaio. Para isso, cultivou-se o pepino (*Cucumis sativus*) em vasos contendo essas amostras, previamente tratadas com o ametryn aos: 0, 15, 30 e 45 dias após a aplicação do herbicida.

Quantificação - Solução Padrão

A solução estoque do ametryn foi preparada a partir do padrão apresentando pureza de 98,3%, solubilidade 200 mg L⁻¹ (22 °C), pKa 4,1 e log Kow de 2,63, na concentração de 1.000 µg mL⁻¹ em acetonitrila, sendo as soluções de trabalho preparadas a partir da diluição desta.

Técnica de Extração

Para extração do ametryn nas amostras de solo foi utilizada a técnica de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura, proposta por Vieira et al. (2007) e GOULART et al (2008) e com adaptações do tempo, pH e composição da solução extratora otimizadas por Paula De, (2007).

Curva Padrão

A partir da solução estoque (1.000 µg mL⁻¹) foram preparadas soluções de concentrações crescentes (0,01 a 1,2 mg L⁻¹) do herbicida em acetonitrila, para obtenção da curva de quantificação do ametryn (curva padrão). As amostras foram

quantificadas a partir da equação da reta obtida pela curva padrão, que teve seus pontos checados periodicamente, para garantir a confiabilidade da análise.

Fortificação das amostras de Solo.

Para se acompanhar a porcentagem de extração obtida a cada etapa do experimento, foram realizadas fortificações de amostras de solo, adicionando-se 0,1 mL da solução padrão do herbicida na concentração de 100 mg L^{-1} a 2,00 g de amostra de solo seco pesado em balança analítica de precisão, afim de se obter uma concentração final de $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$. Após devida homogeneização da amostra, os frascos que continham a mistura (solo + herbicida) foram mantidos abertos, à sombra, para a evaporação do solvente. O tempo utilizado na fortificação foi de 4 horas para posterior extração, a qual foi realizada nas mesmas condições, simultaneamente com as amostras reais.

Otimização do método extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura

Neste trabalho utilizou-se a metodologia otimizada por Paula De (2007), o qual trabalhou com o mesmo herbicida e tipo de matriz de solo. Para confirmação dos resultados, obtidos por este autor, foram realizados testes de extração e em seguida a quantificação do extrato por CLAE nas condições ótimas obtidas, onde 2,00 g de solo seco, previamente homogeneizado e quarteado, foram colocados em frascos de vidro de tampa rosqueável com 22 mL de capacidade, adicionando-se a seguir 12,0 mL de uma mistura extratora, composta por 4 mL de água, 6,5 mL de acetonitrila e 1,5 mL de acetato de etila. Em seguida estes frascos foram agitados sob 180 oscilações por minuto (opm) em mesa agitadora durante 30 minutos. Após isso, as amostras foram deixadas por ± 12 horas em freezer na temperatura de aproximadamente -20°C . Posteriormente fez-se a filtragem das amostras para balão volumétrico de 10,0 mL, onde apenas a fração não congelada (extrato orgânico e herbicida) foi retirada por filtração comum. As frações que continham solo e água congelada foram descartadas. Após atingir a temperatura ambiente as soluções, filtradas, tiveram seu volume aferido a 10,0 mL, sendo em seguida transferidas para um balão de fundo redondo com 10,0 mL de capacidade, para ser evaporado em evaporador rotatório, à temperatura de $50 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Em

seguida, o balão de fundo redondo foi cuidadosamente lavado com três alíquotas de 0,5 mL de acetonitrila, para que se obtivesse um volume final de 1,5 mL. Esse extrato final foi novamente filtrado em filtro milipore de 0,45 µm e armazenado em microtubos de 1,5 mL de capacidade para posterior análise em CLAE.

Validação do método

A validação do método ESL-PBT foi realizada considerando: Seletividade, linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão e exatidão e seus principais parâmetros encontram-se descritos na tabela 2, onde se verifica que os valores se encontram em conformidade com o descrito na literatura para a análise de pesticidas (INMETRO, 2003; BRITO, 2003 e RIBANI et al., 2004): média de recuperação entre 70 e 120% e CV < 20%.

Análise Cromatográfica

A análise cromatográfica foi realizada no Laboratório de Síntese de Agroquímicos (LASA) do Departamento de Química da UFV. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) da Shimadzu SPD 2^a. As condições de análise estão descritas na tabela 2.

Tabela 2 – Principais parâmetros avaliados na validação do método de ESL-PBT com análise por CLAE

Limite de detecção (mg L ⁻¹)	0,01
Limite de quantificação (mg L ⁻¹)	0,04
Porcentual de recuperação (%)	91,4
Coefficiente de variação (%)	3,8
Curva analítica	$\hat{Y} = 152393,9x + 48,62$
Coefficiente de correlação (r)	0,999

Análise por CG-MS

Para confirmação dos resultados obtidos pelo CLAE, foram realizadas injeções de um padrão de 10 mg L⁻¹ e de uma amostra aleatória em um cromatógrafo a gás acoplado com espectrômetro de massa (CG-MS) da Shimadzu modelo QP5050A. A coluna utilizada foi a coluna DB5 com 30 m de

comprimento 0,25 mm de diâmetro interno e com filme de 0,25 μm de espessura
As condições das análises cromatográficas estão descritas na tabela 3

Tabela 3 - Características dos métodos cromatográficos empregados na determinação por CLAE e por CG-MS para o ametryn

Características cromatográficas do método de quantificação do ametryn	
CLAE	
Fase estacionária	Silica-octadecil (C18)
\varnothing partícula (μm)	5,0
Comprimento de onda (nm)	245
Comprimento da coluna (mm)	250
\varnothing interno da coluna	4,0
Fase móvel	$\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O} (\text{H}_3\text{PO}_4)$ 48:52 + 0,1%
Vazão (mL min^{-1})	1,2
Volume de injeção (μL)	20
Tempo de retenção (min)	13
CG-MS	
Coluna	DB5
Comprimento da coluna (m)	30
\varnothing coluna (mm)	0,25
\varnothing filme (μm)	0,25
Temperatura de injeção ($^{\circ}\text{C}$)	290,0
Temperatura do detector ($^{\circ}\text{C}$)	290,0
Fluxo da coluna (mL min^{-1})	1,6
Programação da temperatura da coluna ($^{\circ}\text{C}$)	80 $^{\circ}\text{C}$ por 5 min. Aumentando a cada 4 min. até atingir 285 $^{\circ}\text{C}$.
Tempo de retenção (min)	34,7
Faixa de relação massa/carga (m/z)	30,0 – 700,0
Volume de injeção (μL)	1,0
Razão de split	:1

3.5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Quantificação

A curva padrão para o ametryn em acetonitrila obtida por CLAE, está representada na figura 2 e os cromatogramas dos extratos da matriz de solo, isenta de herbicida, de uma amostra e do padrão do ametryn, em acetonitrila podem ser verificados na figura 3.

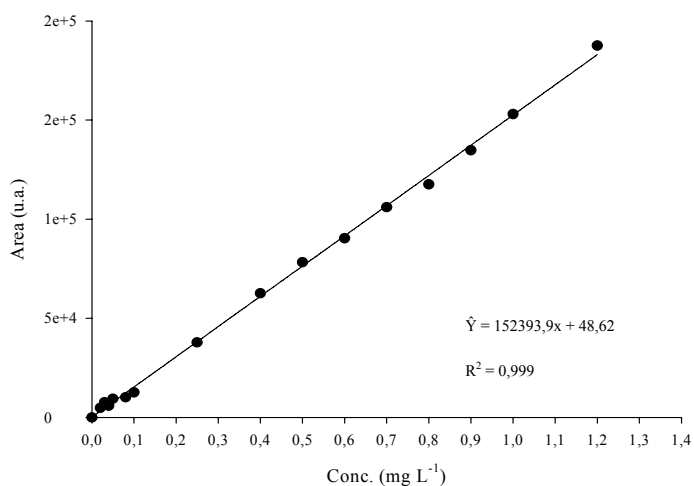


Figura 2 – Curva padrão do ametryn, em acetonitrila determinada por CLAE.

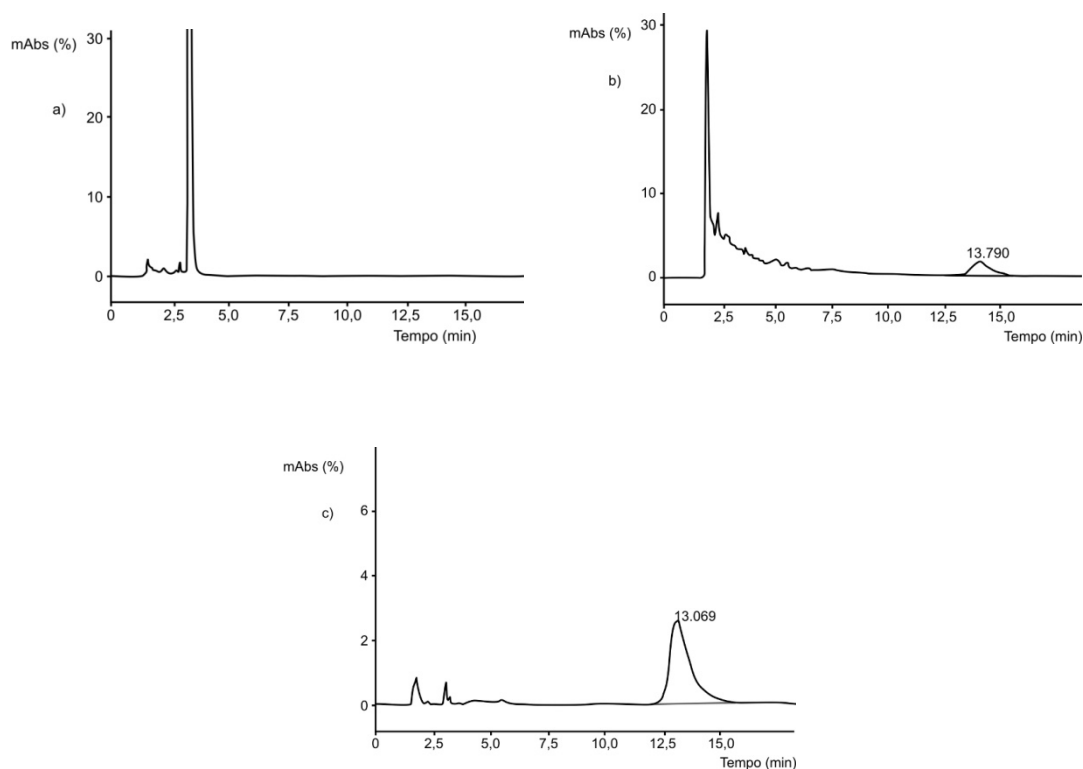


Figura 3 – (a) Cromatograma do extrato de uma matriz de solo isenta do herbicida (branco); (b) cromatograma de uma amostra, após ESL-PBT e recuperação em acetonitrila; (c) Comatograma de um padrão de ametryn, em acetonitrila com seu respectivo tempo de retenção, obtidos por CLAE.

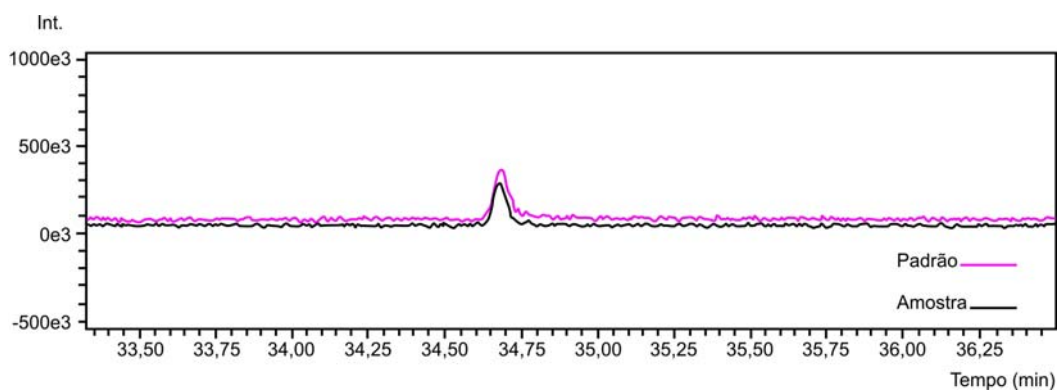


Figura 4 – Cromatogramas obtidos por CG-MS para uma solução padrão de ametryn ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) em acetonitrila e para o extrato de uma matriz de solo (amostra) contendo o herbicida, em acetonitrila.

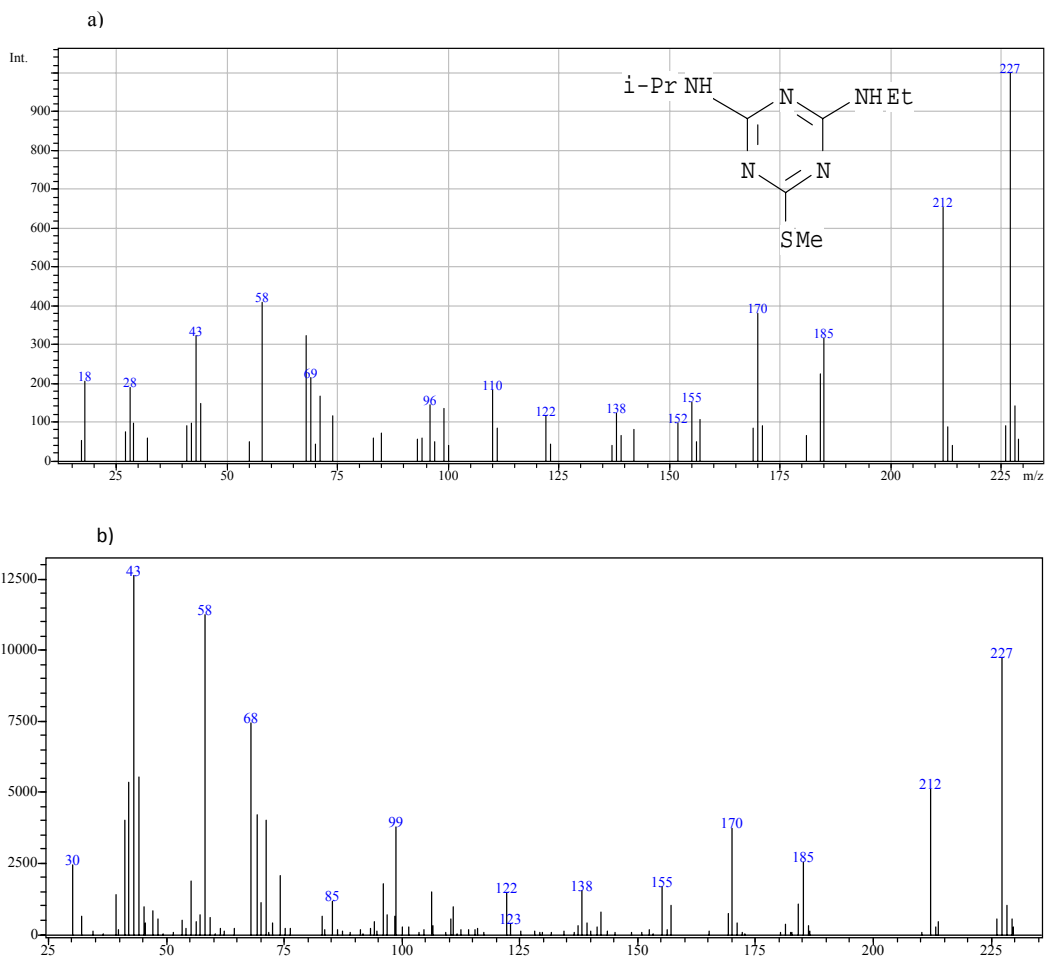


Figura 5- (a) Espectro de massa da biblioteca do equipamento para o ametryn (1,3,5-Triazine-2,4-diamine,N-ethyl-N'-(1-methylethyl)-6-(methylthio); (b) Espectro de massa da amostra.

Ao analisar os cromatogramas obtidos por CLAE (Figura 4) observa-se que o tempo de retenção do ametryn obtido pela injeção de uma solução padrão e pela injeção da amostra foram coincidentes. Fato que comprova que o pico obtido era realmente do ametryn. Verifica-se ainda, nos espectros obtidos da análise em CG-MS (Fig. 5), comprovação com 92% de certeza de que a molécula presente na amostra era o ametryn. Esta porcentagem de certeza é dada pelo software do equipamento e pode ser observado pela grande semelhança entre os fragmentos do espectro obtido na biblioteca do equipamento e da amostra injetada no mesmo (Fig.5).

Meia-vida ($t_{1/2}$)

A meia-vida ($t_{1/2}$) do ametryn foi determinada após a quantificação do herbicida a cada intervalo de 5 dias, para o LVA e para o PVA. Foram plotados os gráficos, segundo a equação $\ln C_{(t)} = -kt + \ln C_{(t=0)}$ (Fig.6), através da qual pode-se verificar que o $t_{1/2}$, obedece ao modelo de primeira ordem, ou seja, o aumento da velocidade de degradação é diretamente proporcional ao aumento da concentração e o $t_{1/2}$ não depende da quantidade inicial de herbicida aplicada ao solo (Silva et al. 2007b). Verificou-se também que o pH do solo influenciou a degradação do herbicida no solo. No Latossolo Vermelho-Amarelo com valor de pH (4.4) a meia-vida do ametryn foi de 26 dias. Observa-se ainda que neste mesmo Latossolo em que o pH foi corrigido para 4,9 e 5,8, mantidas em condições de clima e umidade semelhantes ao de pH 4,4, a meia-vida foi de 19 e 12 dias, respectivamente. Isto pode confirma o fato de o pH afetar a adsorção do ametryn pelos colóides do solo (Silva et al. 2007b), alterando, conseqüentemente, a sua degradação pela microbiota (Kleinschmitt et al., 2006). Acredita-se que em solos com valores de pH próximos ao pK_a do ametryn, o herbicida estará mais sorvido pelos colóides do solo, pois parte do produto poderá estar na forma protonada (Silva et al 2007b). Desta forma, os microrganismos do solo terão maior dificuldade para degradarem o produto. (Kleinschmitt et al., 2006), trabalhando com atrazine observaram que a variação da taxa de degradação desse herbicida foi inviabilizada pela alta porcentagem de sorção do produto pelos colóides do solo. Estes autores também relataram que a variação do teor de carbono explica, parcialmente, a variação da taxa de degradação do herbicida.

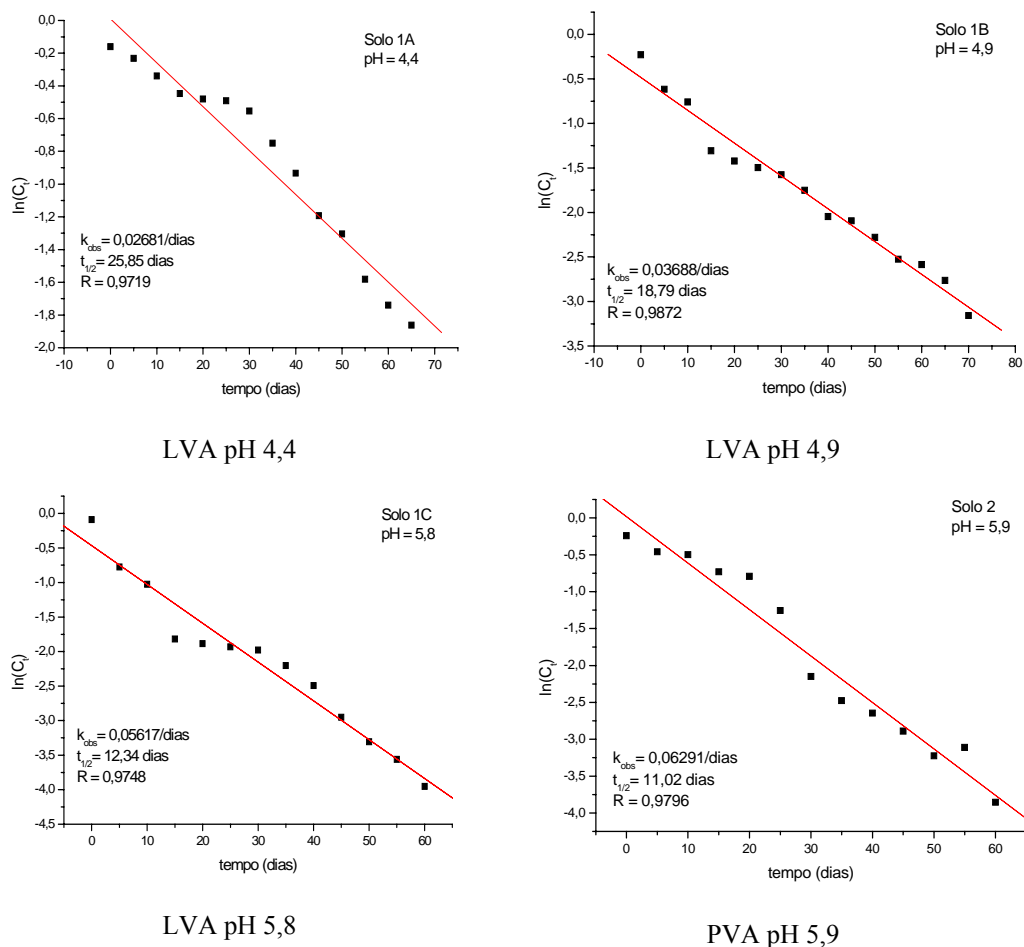


Figura 6 – Estimativas da meia-vida do ametryn em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) com diferentes valores de pH e em Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA).

Foi observado que o ametryn aplicado em um Argissolo Vermelho-Amarelo com pH 5,9 apresentou meia-vida de 11 dias. Este solo era o que apresentava o maior valor de pH entre os estudados, além de conter o maior teor de matéria orgânica (Tabela 1). Este trabalho corrobora os resultados obtidos por Costa et al.(1992), à respeito da influência direta da matéria orgânica na degradação desse herbicida. Esses pesquisadores avaliaram a degradação do ametryn radiomarcado nos carbonos do anel, sob condições de solo esterilizado e não esterilizado e observaram que a matéria orgânica tem grande influencia na degradação do ametryn. Também Prata (1998), observou que a persistência das moléculas de ametryn foi reduzida com a adição de vinhaça ao solo, pois a mesma

aumentou a atividade e biomassa microbiana, estimulando a mineralização deste herbicida no solo.

Resultados semelhantes também foram observados Nakagawa e Andrea (2000), Esser et al.(1975) e Kruger et al.(1997) os quais verificaram a atrazine teve quebra do anel triazínico em consequência da ação microbiana. Todavia, em solo Glei Húmico, além da ação dos microrganismos na conversão da atrazine em metabólitos a degradação química foi responsável por boa parte do processo de degradação deste herbicida no solo (Blumhorst; Weber, 1994; Andrea et al., 1997; Nakagawa e Andréa, 2000).

Ensaio Biológico

Os resultados obtidos no ensaio biológico (Fig. 7), confirmaram os resultados da quantificação dos extratos por cromatografia indicando maior persistência do ametryn no LVA com valores de pH menores (4,4 e 4,9). Foi observada a persistência do ametryn no LVA nas referidas condições até 90 dias após a aplicação do herbicida (DAA), causando intoxicação de 100% na planta indicadora (*Cucumis sativus*). Entretanto, nas amostras do LVA com pH 5,8, e no PVA com pH 5,9, não foram observadas intoxicações na planta indicadora aos 90 DAA. Isso comprova a degradação mais rápida do ametryn em solos com pH mais elevado (Fig.6). A tabela 4 apresenta o parâmetro utilizado para atribuir a % de intoxicação na planta indicadora.

Os sintomas de intoxicação verificados no t_0 , t_{15} , t_{30} e t_{45} após a aplicação do produto no LVA pH 5,8 são visualizados na figura 8, onde se observa que o ametryn causou leve intoxicação na planta de pepino (aproximadamente 10%) quando esta espécie foi semeada 15 dia após a aplicação (DAA) e que não causou nenhuma intoxicação na planta indicadora (pepino) a partir do 30º (DAA), confirmando a baixa persistência ($t_{1/2} = 12$ dias) neste solo.

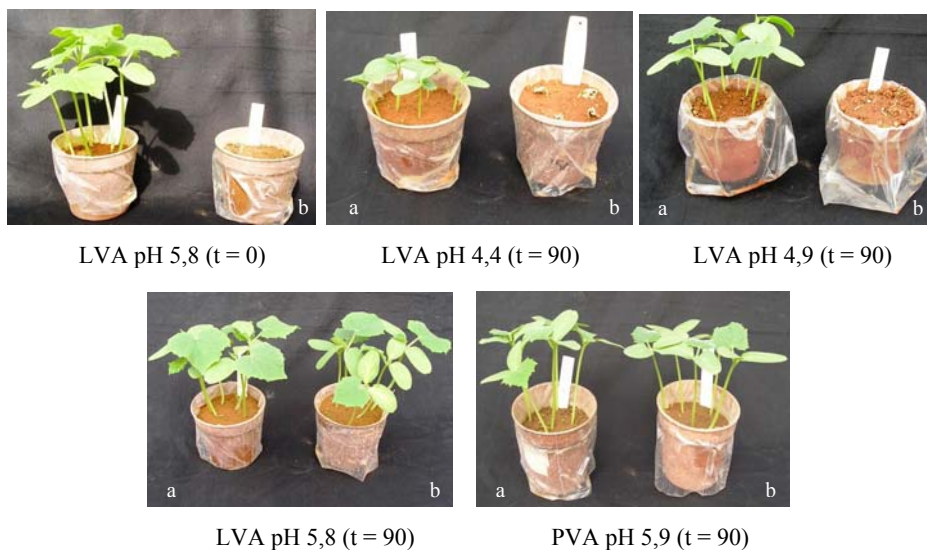


Figura 7 - Intoxicação em plantas de pepino causada pelo ametryn aplicado na dose de $2,5 \text{ kg ha}^{-1}$ aos 0 DAA (t_0) aplicados no LVA pH 5,8 e aos 90 DAT(t_{90}) aplicados no LVA pH 4,4, LVA pH 4,9, LVA pH 5,8 e PVA pH 5,9.



Figura 8 – Intoxicação causada em plantas de pepino pelo ametryn na dose $2,5 \text{ kg ha}^{-1}$ cultivado em solos 0, 15, 30 e 45 dias após a aplicação desse herbicida

Tabela 4 – Escala de sintomas de intoxicação provocados pelo ametryn em plantas de pepino (*Cucumis sativus*).

Nota	Descrição dos sintomas
0	Ausência de intoxicação nas plantas
2	20% de intoxicação nas plantas
4	40% de intoxicação nas plantas
6	60% de intoxicação nas plantas
8	80% de intoxicação nas plantas
10	100% Todas as plantas mortas

Fonte: Escala EWRC (1964), modificada.

3.6 - CONCLUSÕES

Conclui-se que a degradação do ametryn é maior em solos com maiores valores de pH e com maior teor de matéria orgânica. O t ½ do ametryn foi de aproximadamente 26, 19, 12 e 11 dias para o LVA pH 4,4; LVA pH 4,9; LVA pH 5,8 e PVA 5,9, respectivamente. O teste biológico confirmou os resultados obtidos pela cromatografia líquida quanto à persistência do herbicida no solo.

3.7 – LITERATURA CITADA

ANDRÉA, M.M.; MATALLO, M.B.; TOMITA, R.Y.; LUCHINI, L.C. Effect of temperature on dissipation of [14C]atrazine in a brasilian soil. Pesquisa Agropecuaria Brasileira, Brasília, v.32, n.1, p. 95-100, jan. 1997.

BLUMHORST, M.R.; WEBER, J.B. Chemical versus microbial degradation of cynazine and atrazine in soil. Pest. Sci. , v.42, p. 79-84, 1994.

BRITO, N.M.; AMARANTE JUNIOR, O.P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M.L. – Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão, Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente. Curitiba, V.13 p.129-146, jan/dez. 2003.

CALDERBANK, A. The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. *Reviews of Environmental contamination and toxicology*, New York, v.108, p.71-103, 1989.

COSTA, M.A. Biodegradação de ¹⁴C-ametrina em areia quartzosa com adição de palha de cana e solo rizosférico. Piracicaba, 1992. 107p. dissertação de mestrado – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Manual de métodos de análise de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

ESSER, H.O.; DUPUIS, G.; EBERT, E.; MARCO, G.; VOGEL, C. S-triazines. In: KEARNEY, P.C.; KAUFMAN, D.D. *Herbicides: chemistry, degradation, and mode of action*. New York: M. Dekker, 1975. V.1, p.130-208.

EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK – EXTOXNET. Pesticides information profiles. Disponível em: <http://www.extoxnet.orst.edu/pips/ametryn.htm>. Acesso em: Maio/2007.

GUSTAFSON, D.I. *Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability*. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.8, n.4, p. 339-357, 1989.

GULART, S.M.; NEVES, A.A; QUEIROZ, M.E.L.R.; QUEIROZ, J.H. Low-temperature clean-up method for the determination of pyrethroids in milk using

gas chromatography with electron capture detection. *Talanta* 75 (2008) 1320–1323.

GRAHAM-BRYCE, I.G. The behaviour of pesticides in soil. In: GREENLAD, D.J.; HAYES, M.H.B. (Ed.). *The chemistry of soil processes*. New York: J. Wiley, 1981. p. 621-670.

INMETRO – Normalização e Qualidade Industrial – Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos – DOQ-CGCRE-008, Março, 2003.

KAUFMAN, D.D. Bound and conjugated pesticide residues. In: KAUFMAN, D.D.; STILL, G.G.; PAULSON, G.D.; BANDAL, S.K. (Ed.). *Bound and conjugated pesticide residues*. Washington: American Chemical Society, 1976. p. 1-10 (ACS Symposium Series, 29).

KLEINSCHMITT, A.R.B.; DICK, D.P.; SELBACH, P.A.; SANTOS, M. Dessorção do herbicida atrazina e atividade microbiana em duas classes de solos do Estado do Rio Grande do Sul. *Ciência Rural*, v.36, n.6, p. 1794-1798, 2006.

KRUGER, E.L.; RICE, P.J.; ANHALT, J.C.; ANDERSON, T.A.; COATS, J.R. organic chemicals in the environment: comparative fates of atrazine and deethylatrazine in sterile and non-sterile soils. *Jou. Env. Quality*, v.26, p. 95-101, 1997.

MITCHELL, C.; BRODIE, J.; WHITE, I. Sediments, nutrients and pesticide residues in event flow conditions in strams of the mackaay whitsunday region, Austrália. *Marine Poll. B.*, v. 51, p. 23-36, 2005.

MONTEIRO, R.T.R. et al. Lixiviação e contaminação do rio corumbataí por herbicidas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 26. **Anais...** Ouro Preto, MG, 2008. p.181.

NAKAGAWA, L. M. e ANDREA, M.M. Degradação e formação de resíduos não-extraíveis ou ligados do herbicida atrazina em solo. *Pesq. Agrop. bras.*, Brasília, v.35, n.8, p.1509-1515, ago. 2000.

OCHI, B.C.; BRITO, V.F.; MEDEIROS, M.A.C. Avaliação da contaminação de águas superficiais por herbicidas e nutrientes e em água com o cultivo de cana-de-açúcar no município de Iracemápolis, SP, Brasil. Centro Superior de Educação Tecnológica - CESET Universidade Estadual de Campinas, 2006.

PAULA DE, R.T. Mobilidade de atrazine e ametryn em Latossolo vermelho-Amarelo. Viçosa, MG 105p. 2007. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) Departamento de Química. Universidade Federal de Viçosa, 2007.

PRATA, F. Biodegradação e adsorção dos herbicidas diuron e ametryn em solos tratados com vinhaça. Piracicaba, 1998. 76p. dissertação de mestrado. Escola superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - Universidade de São Paulo.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H. JARDIM, C.S.F.; MELO; L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quimica Nova*, vol.27, n.5, 771-780, 2004.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.R. Guia de herbicidas. 5ª ed, Londrina: Edição dos Autores, 2005. 591p.

RODRIGUES, B.N. Guia de Herbicidas. 4ª. Ed. Londrina: edição do autor, 1998, 648p.

SICABALDI, F., SACCHI, G.A., TREVISAN, M., DEL RE, A.A.M. Root uptake and xylem translocation of pesticides from different chemical classes. *Pestic. Sci.*, v.37, p. 31-37, 1997.

SILVA, A. A.; FERREIRA, F.A.; FERREIRA, L.R. Herbicidas: classificação e mecanismo de ação. In: SILVA, A.A.; SILVA, J.F. Ed. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Ed. UFV, 2007a. Cap.3, p. 83-148.

SILVA, A.A. VIVIAN, R.; OLIVEIRA Jr., R.S.O. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A.A.; SILVA, J.F. Ed. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Ed. UFV, 2007b. Cap.5, p. 189-248.

SINGH, N. Organic manure and urea effect on metolachlor transport through packed soil columns. **Journal of Environmental Quality**, v. 32, p. 1743-1749, 2003.

VIEIRA, H.P. NEVES, A.A; QUEIROZ, M.E.L.R. otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa Temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 3, 535-540, 2007.

VIVIAN, R. comportamento de ametryn e trifloxysulfuron-sodium no cultivo de cana-de-açúcar e no solo. Viçosa, MG, 2006. 128p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, 2006.

4 - Lixiviação do Ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH

4.1 - RESUMO

Objetivou-se com este trabalho, avaliar o potencial de lixiviação do ametryn em solos utilizados com pastagens no Brasil, isentos de aplicações de herbicidas (Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH). Para isso, foram avaliados 120 tratamentos (quatro solos associados a três intensidades de chuva e 10 profundidades). Utilizou-se o esquema de parcela subdividida em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. A montagem do experimento consistiu em preencher com amostras dos solos, colunas de PVC de 10 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento, preparadas anteriormente para estudos de lixiviação de herbicidas. Estas colunas foram preenchidas com os solos, umedecidas e colocadas na posição vertical por 48 horas para drenagem do excesso de água, aplicando a seguir o herbicida e as chuvas simuladas no topo destas em intensidades especificadas de acordo com o tratamento para forçar a lixiviação do ametryn. Após 72 horas todas as colunas foram dispostas na posição horizontal e abertas longitudinalmente, realizando-se amostragens de solo a cada intervalo de 5 cm de profundidade para posterior extração e quantificação do herbicida e análise por cromatografia líquida. Em seguida, no restante das amostras de solo, semeou-se ao longo de cada coluna a espécie indicadora *Cucumis sativus*. Aos 21 dias após a emergência das plantas indicadoras (DAE) foram realizadas avaliações para verificação dos sintomas de intoxicação provocados pelo ametryn nas plantas. Concluiu-se que solos com baixo teor de matéria orgânica e/ou pH mais elevado apresentaram maiores índices de lixiviação do ametryn e que o método do bioensaio foi mais eficiente na confirmação da lixiviação do ametryn em comparação à cromatografia líquida.

Palavras-chave: Movimentação, herbicida, impacto ambiental, características do solo

4.2 - ABSTRACT

Ametryn leaching on red-yellow latosol and red-yellow ultisol with different pH values

The objective of this work was to evaluate ametryn leaching potential in soil used with grass in Brazil free herbicides applications (red-yellow latosol (LVA) and red-yellow ultisol (PVA) with different pH values). For that, were evaluated 120 treatments (three intensities of rain related with three soil types and 10 soil columns depths). The work was composed of one trial installed in split-plot and completely randomized design, with three replications. The experiment was made up of fulfillment soil samples in PVC columns of 10 cm in diameter by 50 cm length, previously prepared for studies of herbicide leaching. The columns soils were moistened and placed upright for 48 hours to drain the excess water, then the herbicide was applied and were simulated rain on top of these in intensity specified in according to treatment to force the ametryn leaching. After 72 hours, the columns were opened at the longest side and placed in the horizontal position, were collected soil samples at each 5 cm interval depth for subsequent extraction and quantification of herbicide in analysis by liquid chromatography (HPLC). After that, in the rest of soil columns were sowing the indicator species (*Cucumis sativus*) in the substrate along the opening in order to evaluate the ametryn leaching for the soils studied. After 21days of emergence of indicator plants, evaluations were conducted to verify the symptoms of intoxication caused by ametryn in plants. It was concluded that soils with low organic matter content and or higher pH showed higher rates of ametryn leaching, and the method of bioassay was more efficient to confirm ametryn leaching compared to liquid chromatography.

Key words: moving, herbicide, environmental impact, soil characteristics.

4.3 – INTRODUÇÃO

Com a expansão do agro negócio a utilização de herbicidas para o controle de plantas daninhas tornou-se ferramenta indispensável nos sistemas de produção agrícola visando aumentar a quantidade e a qualidade dos produtos ofertados com menor custo (Vivian et al, 2007 e Arantes et al. 2006). Dentre as diversas culturas de grande interesse econômico no Brasil se destaca a cana-de-açúcar, ocupando uma área de 6,0 milhões de hectares (CONAB, 2008). Por ser cultivada em larga escala e ter o crescimento inicial lento a utilização do controle químico das plantas daninhas é ferramenta indispensável na condução da cultura da cana-de-açúcar, onde diversos herbicidas são aplicados anualmente (Southwick et al, 2002). Normalmente para se obter elevadas produtividades a cana-de-açúcar deve ser mantida livre das plantas daninhas por um período que varia de 60 a 90 dias após o plantio, pois esta cultura é muito afetada pela competição inicial com as plantas daninhas (Procópio et al., 2003).

Dentre os herbicidas mais utilizados na cana-de-açúcar destaca-se o ametryn [N-etil-N'-1(metiletil)-6-(metiltio)1,3,5-triazina-2,4-diamina], (Figura 1). Este produto é seletivo é pertencente ao grupo das triazinas simétricas (s-triazinas). Apresenta solubilidade em água de 200 mg L^{-1} ; pKa: 4,1; K_{ow} : 427; e K_{oc} médio de 300 mg g^{-1} de solo. É medianamente lixiviável nos solos arenosos (Rodrigues; Almeida, 2005).

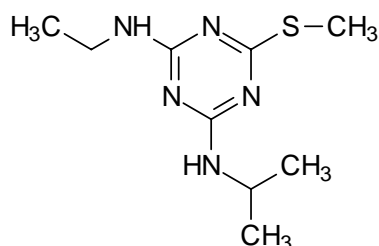


Figura 1 – Ametryn: fórmula estrutural

Sua degradação no solo é, em maior parte microbiana, mas também química, por processos de oxidação e hidrólise. Apresenta persistência média no solo nas doses recomendadas de 4 a 6 meses em condições tropicais e subtropicais, podendo ser

maior que nove meses se usado em doses elevadas, dependendo do clima e tipo de solo, com meia-vida média no solo de 60 dias (Silva et al 2007a,b). É pouco móvel no solo, por ser muito adsorvido por colóides orgânicos e minerais. Sua adsorção pelos colóides é muito influenciada pelo teor de matéria orgânica (Silva et al, 2007a,b). Também pode apresentar sorção negativa (dessorção), ocorrendo liberação para as plantas de moléculas anteriormente inativadas pelos colóides do solo (VIVIAN et al, 2006).

Segundo Rocha et al.(2003), a dinâmica e o destino dos herbicidas no ambiente são influenciados, principalmente, pela sorção às partículas do solo, a qual determina a disponibilidade de suas moléculas na solução do solo no solo, ocorrendo, geralmente, uma relação inversa entre sorção e o potencial de lixiviação desses compostos (Lavorenti, 1999). Outros processos assim como a dessorção, também influenciam o destino e o movimento dos herbicidas (Silva et. al., 2007b). Na solução do solo, as moléculas tendem a atingir equilíbrio entre a fase sorvida e a que permanece em solução. No entanto, a absorção pelas plantas, a eficácia e o transporte dependem em grande parte do equilíbrio entre os processos de sorção e dessorção. Geralmente, a eficiência e mobilidade dos herbicidas decrescem com o aumento da sua sorção pelos colóides do solo (Oliveira et al., 2005).

A retenção diferencial pode acarretar variabilidade no potencial de lixiviação do herbicida no perfil do solo Oliveira Jr. et al., 2001. Portanto, existe a necessidade de monitoramento ambiental constante, assim como o desenvolvimento de diferentes métodos analíticos que visem a identificação, quantificação e a elucidação do comportamento dos resíduos de herbicidas no solo. O uso incorreto e abusivo de herbicidas, a lixiviação e o escoamento superficial no solo estão entre os principais processos que contribuem para a contaminação de águas (Tanabe et al., 2001).

Entre os estudos realizados com águas superficiais e subterrâneas, o ametryn foi detectado em seis estados dos Estados Unidos em amostras de água superficial e em 4% das amostras de águas subterrâneas (Exttoxnet, 2005). Também Mitchell et al. (2005), identificaram resíduos de ametryn ($0,3 \mu\text{g L}^{-1}$) e outros quatro herbicidas em águas de rios pertencentes à região de Mackay Whitsunday na Austrália. Singh (2003) relata que vários estudos em lençóis

aquíferos subterrâneos de regiões agrícolas dos Estados Unidos têm apresentado contaminações por herbicidas. No estado de São Paulo, em regiões com intenso cultivo de cana-de-açúcar a contaminação de cursos d'água por ametryn, atrazine e simazine, é real (Monteiro et al., 2008).

Objetivou-se com esse trabalho avaliar o potencial de lixiviação do ametryn num Argissolo Vermelho-Amarelo e em Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH.

4.4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização dos solos

Foram coletados em áreas isentas da aplicação de herbicidas amostras de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e um Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), na profundidade de 0 a 20 cm. As amostras do LVA foram divididas em três subamostras sendo duas delas incubadas com diferentes quantidades de CaCO_3 por 90 dias, com o intuito de se obter amostras do solo com diferentes valores de pH. Após o período de incubação todas as amostras dos solos foram caracterizados físico-quimicamente (Tabela 1) e adubadas com de superfosfato simples na proporção de 1,0 kg por 100 L de solo, sendo a seguir homogeneizados.

Tabela 1 - Caracterização física e química e classificação textural das amostras de solo utilizadas no experimento. Viçosa – MG

Análise granulométrica					
Solo	Argila	Silte	Areia fina	Areia Grossa	Classificação textural
LVA	44	15	17	24	Argiloso
PVA	25	16	22	37	Franco Argilo-Arenoso

Análise química										
Solo	pH	P	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	H ⁺ Al	CTC total	V	m	MO

	H ₂ O	(cmol dm ⁻²)						(%)		dag kg ⁻¹
LVA	4,4	1,7	27	0,6	0,2	8,25	2,29	10	63	1,70
LVA	4,9	1,7	27	1,0	0,4	7,26	2,37	15	44	1,70
LVA	5,8	1,7	27	9,2	2,6	0,99	11,87	92	0	1,70
PVA	5,9	5,2	81	2,8	1,4	2,64	4,47	63	0	2,55

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997).

Montagem do experimento

Após o preparo das amostras de solo estas foram acondicionadas em colunas de PVC de 10 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento previamente preparadas e parafinadas interiormente para evitar escorrimento lateral interno da água a ser utilizada para promover a lixiviação do ametryn. Todas as colunas foram marcadas a cada 5 cm de distância, possuíam tampa lateral removível e uma estrutura vedante na base inferior (tela de nylon recoberta com papel de filtro) para evitar perda de solo. As colunas foram preenchidas com as amostras dos solos, umedecidas e posteriormente deixadas em repouso por 72 horas na posição vertical, para a drenagem do excesso de água, até se atingir a umidade equivalente próxima à capacidade de campo. A seguir, fez-se a aplicação de 2.500 g ha⁻¹ de ametryn no topo das colunas utilizando-se de um pulverizador de precisão, equipado com dois bicos TT 110.02, espaçados de 0,5 m, mantidos a pressão de 2,5 bar, aplicando-se o equivalente a 150 L ha⁻¹ de calda. Em seguida, as colunas, foram encaminhadas à casa de vegetação do departamento de Fitotecnia da Universidade Federal de Viçosa, onde foram mantidas durante todo o período experimental.

Vinte e quatro horas após a aplicação do herbicida, com as colunas ainda na posição vertical, fez-se a simulação das chuvas de 20, 40 e 80 mm de acordo com o tratamento específico. Após isso, as colunas permaneceram ainda por 72 horas, na posição vertical, sendo em seguida colocadas na posição horizontal. Nesta ocasião, foi feita a abertura lateral das colunas e realizada amostragem de solo a cada intervalo de 5 cm de profundidade para posterior extração e quantificação do herbicida no solo por análise por cromatografia líquida. Após

isso foi feito na linha central das colunas um sulco de 1,0 cm de profundidade, onde se fez o semeio do pepino (*Cucumis sativus*) como planta indicadora.

Foram avaliados 120 tratamentos: quatro solos (LVA pH 4,4; LVA pH 4,9; LVA pH 5,8 e PVA pH 5,9) associados a três intensidades de chuva (20, 40 e 80 mm) e 10 profundidades (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, 40-45 e 45-50 cm) em esquema de parcela subdividida em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições.

Após o semeio da espécie indicadora manteve-se o solo das colunas com teor de umidade próxima a 80% da capacidade campo, por meio de irrigações diárias, para se garantir bom crescimento das plantas pepino. A avaliação do índice de intoxicação das plantas-teste pelo herbicida, foi realizada aos 21 dias após a emergência destas atribuindo-se notas de 0 (ausência de intoxicação) a 10 (morte da planta) de acordo com escala da EWRC (1964) modificada (Tabela 2).

Tabela 2 – Escala de sintomas de intoxicação provocados pelo ametryn em plantas de pepino (*Cucumis sativus*).

Nota	Descrição dos sintomas
0	Ausência de intoxicação nas plantas
2	20% de intoxicação nas plantas
4	40% de intoxicação nas plantas
6	60% de intoxicação nas plantas
8	80% de intoxicação nas plantas
10	Todas as plantas mortas

Fonte: Escala EWRC (1964), modificada.

Para a interpretação dos resultados, os dados obtidos foram submetidos à análise de variância, testes de médias e análises de regressão, adotando-se nível de significância de 5%. Na escolha dos modelos, levou-se em conta a resposta biológica e a significância do modelo.

Quantificação do ametryn por cromatografia

Solução Padrão

A solução estoque do ametryn foi preparada a partir do padrão apresentando pureza de 98,3%, solubilidade 200 mg L^{-1} (22°C), pKa 4,1 e log Kow de 2,63, na concentração de $1.000 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ em acetonitrila, sendo as soluções de trabalho preparadas a partir da diluição desta.

Técnica de Extração

Para extração do ametryn nas amostras de solo foi utilizada a técnica de extração sólido-líquido, com partição em baixa temperatura, proposta por Vieira et al. (2007) e GOULART et al (2008) com adaptações do tempo, pH e composição da solução extratora otimizadas for Paula De, (2007).

Curva Padrão

A partir da solução estoque ($1.000 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$) foram preparadas soluções de concentrações crescentes do herbicida em acetonitrila, para obtenção da curva de quantificação do ametryn (curva padrão). As amostras foram quantificadas a partir da equação da reta obtida pela curva padrão.

Fortificação das amostras de Solo.

Para se acompanhar a porcentagem de extração obtida a cada etapa do experimento, foram realizadas fortificações de amostras de solo, adicionando-se 0,10 mL da solução padrão do herbicida na concentração de 100 mg L^{-1} a 2,00 g de amostra de solo seco. Este material foi pesado e colocado em frasco transparente com tampa rosqueda e diluído afim de se obter uma concentração final de $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$. Após devida homogeneização da amostra, os frascos foram mantidos abertos, à sombra, para a evaporação do solvente. O tempo utilizado na fortificação foi de 4 horas para posterior extração que foi realizada juntamente com as amostras reais.

Otimização do método extração sólido-líquido com partição a baixa temperatura

Foi utilizada a metodologia otimizada por Paula De (2007), o qual trabalhou com o mesmo herbicida e tipo de matriz de solo. Para confirmação dos resultados, obtidos por este autor, foram realizados testes de extração e em seguida quantificação do extrato, em CLAE usando as condições ótimas obtidas. Para isso, 2,00 g de amostra do solo previamente homogeneizado e quarteada foi colocada em frascos de vidro de tampa rosqueável com 22,0 mL de capacidade, adicionando-se a seguir 12,0 mL de uma mistura extratora, composta por 4 mL de água, 6,5 mL de acetonitrila e 1,5 mL de acetato de etila. Em seguida estes frascos foram agitados sob 180 oscilações por minuto (opm) em mesa agitadora durante 30 minutos. Após isso estes frascos foram deixadas por ± 12 horas em freezer na temperatura de aproximadamente -20°C . Posteriormente fez-se a filtração das amostras para balão volumétrico de 10 mL, onde apenas a fração não congelada (extrato orgânico mais herbicida) foi retirada por filtração comum. A fração que continha solo e água congelada foi descartada. Após atingir a temperatura ambiente as soluções, filtradas, tiveram seu volume aferido a 10 mL, sendo em seguida transferidas para balões de fundo redondo com 10 mL de capacidade, para serem concentradas em evaporador rotatório, à temperatura de $50 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Em seguida, o balão de fundo redondo foi cuidadosamente lavado com três alíquotas de 0,5 mL de acetonitrila. Esse extrato final foi novamente filtrado em filtro milipore de $0,45 \mu\text{m}$ e armazenado em microtubos de 1,5 mL de capacidade para posterior análise em CLAE.

Validação do método

A validação do método ESL-PBT foi realizada considerando: Seletividade, linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão e exatidão e seus principais parâmetros estão descritos na tabela 3, onde se verifica que os valores se encontram em conformidade com o descrito na literatura para a análise de pesticidas (Brito, 2003; INMETRO, 2003; Ribani et al., 2004): media de recuperação entre 70 e 120% e $\text{CV} < 20\%$.

Tabela 3 – Principais parâmetros avaliados na validação do método de ESL-PBT com análise por CLAE

Limite de detecção (mg L ⁻¹)	0,01
Limite de quantificação (mg L ⁻¹)	0,04
Porcentual de recuperação (%)	91,4
Coeficiente de variação (%)	3,8
Curva analítica	$\hat{Y} = 152393,9x + 48,62$
Coeficiente de correlação (r)	0,999

Análise Cromatográfica

A análise cromatográfica foi realizada no Laboratório de Síntese de Agroquímicos (LASA) do departamento de Química da UFV. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) da Shimadzu SPD 2^a. As condições de análise estão descritas no quadro 1.

Análise por CG-MS

Para confirmação dos resultados obtidos pelo CLAE, foram realizadas injeções de um padrão de 10 mg L⁻¹ e de uma amostra aleatória em um cromatógrafo a gás acoplado com espectrômetro de massa (CG-MS) da Shimadzu modelo QP5050A. A coluna utilizada foi a coluna DB5 com 30 m de comprimento 0,25 mm de diâmetro interno e com filme de 0,25 µm de espessura. As condições das análises cromatográficas estão descritas na tabela 4.

Tabela 4 – Características dos métodos cromatográficos empregados na determinação por CLAE e por CG-MS para o ametryn

Características cromatográficas do método de quantificação do ametryn	
CLAE	
Fase estacionária	Silica-octadecil (C18)
Ø partícula (µm)	5,0
Comprimento de onda (nm)	245
Comprimento da coluna (mm)	250
Ø interno da coluna	4,0
Fase móvel	CH ₃ CN:H ₂ O (H ₃ PO ₄) 48:52 + 0,1%
Vazão (mL min ⁻¹)	1,2

Volume de injeção (μL)	20
Tempo de retenção (min)	13
CG-MS	
Coluna	DB5
Comprimento da coluna (m)	30
\varnothing coluna (mm)	0,25
\varnothing filme (μm)	0,25
Temperatura de injeção ($^{\circ}\text{C}$)	290,0
Temperatura do detector ($^{\circ}\text{C}$)	290,0
Fluxo da coluna (mL min^{-1})	1,6
Programação da temperatura da coluna ($^{\circ}\text{C}$)	80 $^{\circ}\text{C}$ por 5 min. Aumentando a cada 4 min. até atingir 285 $^{\circ}\text{C}$.
Tempo de retenção (min)	34,7
Faixa de relação massa/carga (m/z)	30,0 – 700,0
Volume de injeção (μL)	1,0
Razão de split	:1

4.5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Quantificação do ametryn

A curva de calibração do ametryn em acetonitrila está representada na Figura 2, e os cromatogramas dos extratos da matriz de solo isenta de herbicida de uma amostra e do padrão do ametryn em acetonitrila na Figura 3. Os cromatogramas e os espectros obtidos pela análise do extrato de uma matriz de solo, contendo o herbicida, e de um padrão do produto realizados por CG-MS podem ser verificados nas Figuras 4 e 5.

Observa-se nos cromatogramas (Fig. 4) que o tempo de retenção obtido pelo padrão e pela amostra foram coincidentes, comprovando que o pico obtido era do ametryn. Foi verificado pelos espectros obtidos na análise em CG-MS (Fig. 5), a comprovação, com 92% de certeza, de que a molécula presente na amostra era do ametryn. Esta porcentagem de certeza é dada pelo software do equipamento

e pode ser observado pela grande semelhança entre os fragmentos da biblioteca e da amostra (Fig. 5).

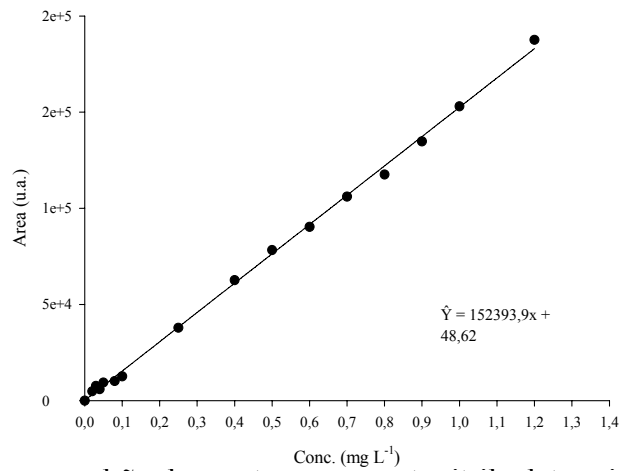


Figura 2 – Curva padrão do ametryn, em acetonitrila determinada por CLAE.

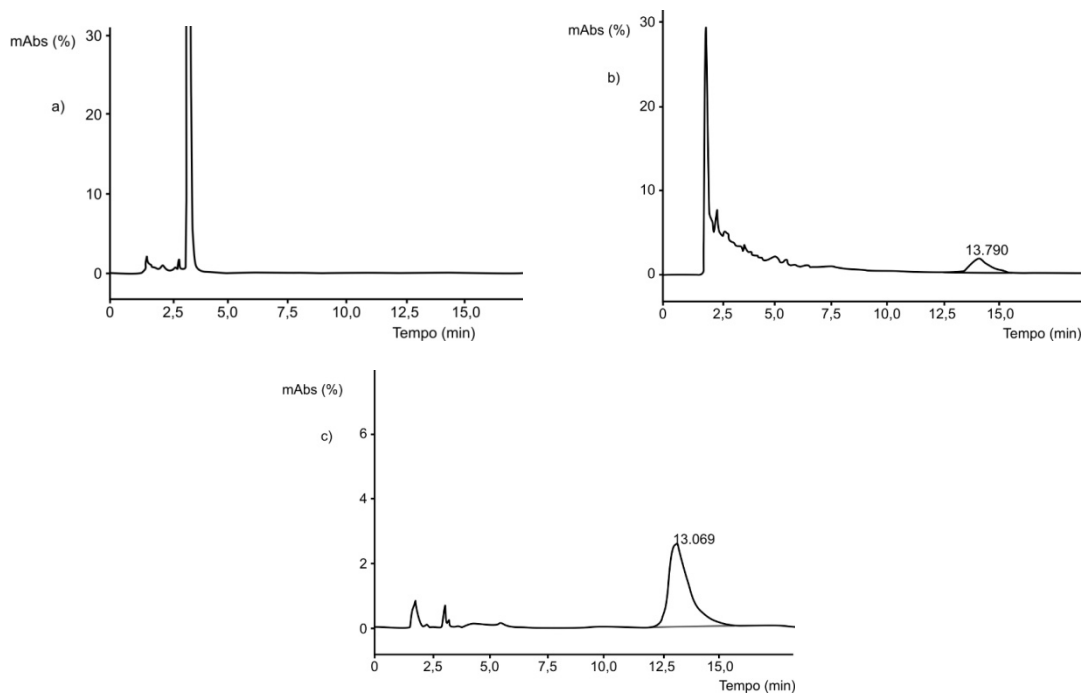


Figura 3 – (a) Cromatograma do extrato de uma matriz de solo isenta do herbicida (branco); (b) cromatograma de uma amostra, após ESL-PBT e recuperação em acetonitrila (c) Cromatograma de um padrão de ametryn, em acetonitrila com seus respectivos tempos de retenção.

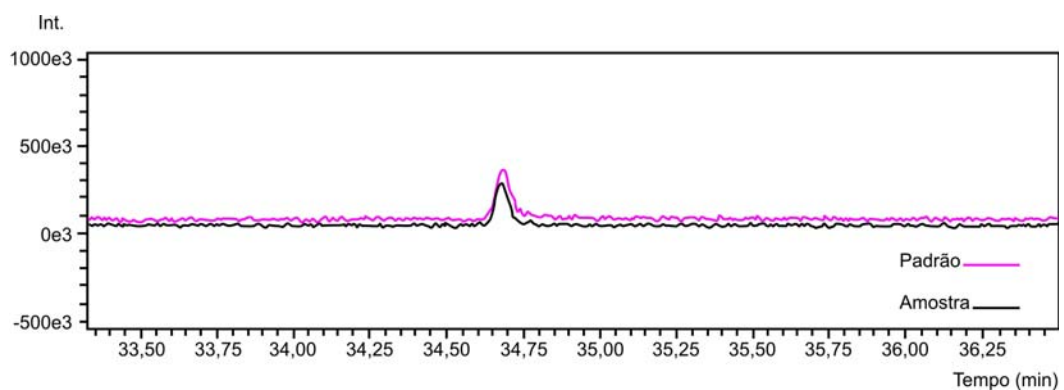


Figura 4 – Cromatograma obtidos por CG-MS para o padrão de ametryn, em acetonitrila e para o extrato de uma matriz de solo contendo o herbicida (amostra), em acetonitrila.

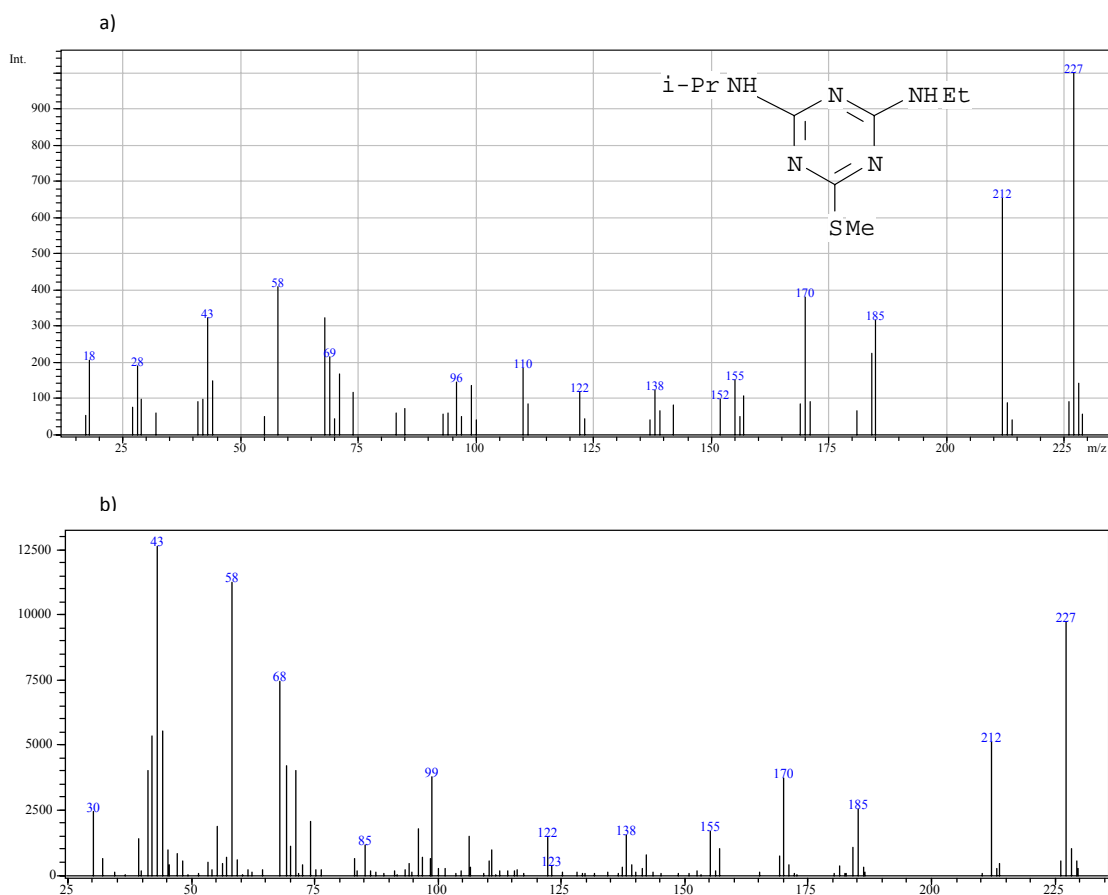


Figura 5 - (a) Espectro de massa da biblioteca do equipamento para o ametryn (1,3,5-Triazine-2,4-diamine,N-ethyl-N'-(1-methylethyl)-6-(methylthio); (b) Espectro de massa da amostra.

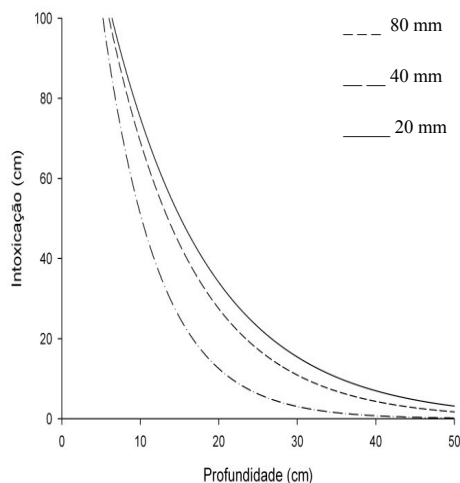
Quanto a lixiviação do ametryn nas colunas de solo verifica-se (Fig. 6) que esta foi influenciada pela intensidade de chuva e pelas características físicas e químicas e pelo teor de matéria orgânica dos solos. No Latossolo Vermelho-Amarelo, pH 4,4, verificou-se intoxicação de 100% das plantas de pepino independentemente da intensidade da chuva simulada até a profundidade de 10 cm. Quando se compara a lixiviação do herbicida neste mesmo solo nos diferentes valores de pH (4,4; 4,9 e 5,8), fica evidente que no solo com maiores valores de pH o ametryn foi mais lixiviado. Nesta condição o herbicida causou elevado índice de intoxicação, que foi influenciado pelo volume de chuva, em todas as

plantas ao longo das colunas, evidenciando a percolação do herbicida até profundidade de 50 cm (profundidade máxima da coluna). Segundo Ferri et al. (2000), em condições de baixo pH do solo, próximo ao valor de pK_a de herbicidas básicos como o ametryn, pode ocorrer a protonação de suas moléculas, adquirindo assim cargas positivas. Estas cargas terão grande possibilidade de serem adsorvidas pelos colóides do solo, que apresentam predominantemente cargas negativas (Lindsay, 2001). No caso do Latossolo Vermelho-Amarelo, com baixo teor de matéria orgânica, fica mais evidente a influência do pH do solo na distribuição das cargas, pois, estas em sua maioria são dependentes de pH (Lindsay, 2001). Isso confirma a menor sorção e, conseqüentemente, maior lixiviação nas colunas do LVA com maiores valores de pH, mantendo-se as suas características físicas e teor de matéria orgânica.

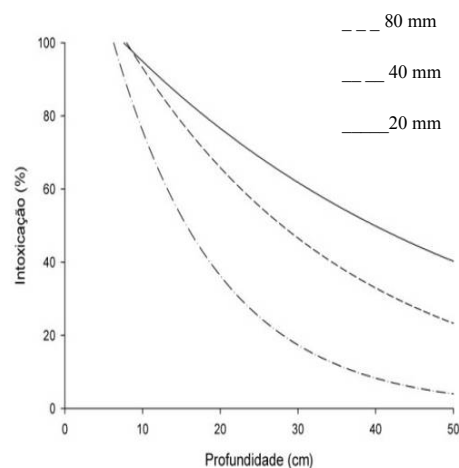
Também Hartzler et al., 1989, verificaram que o pH afeta a disponibilidade de herbicidas na solução do solo. Comparando os gráficos da figura 6, que representam a percentagem de intoxicação das plantas de pepino pelo ametryn após ser submetido à lixiviação por diferentes volumes de chuva (20, 40 e 80 mm), e que têm as equações de regressão descritas na tabela 4, verifica-se que para solos diferentes com valores próximos de pH (LVA pH 5,8 e PVA pH 5,9) ocorreu movimentação diferenciada do ametryn a qual foi também influenciada pelo volume de chuva (maior volume de chuva, maior lixiviação pra um mesmo solo, no mesmo valor de pH). Nas amostras do LVA que apresenta maior teor de argila, porém menor teor de matéria orgânica em relação ao PVA (Tabela 1) verificou-se maior intensidade dos sintomas de intoxicação das plantas pelo herbicida ao longo de toda coluna. Isto pode ter ocorrido devido a distribuição mais uniforme do ametryn ao longo da coluna, confirmando maior mobilidade do herbicida. Estes resultados estão de acordo com Vivian et al., 2007; Correa; Velini, 2005; e Tavares et al., 2005, os quais relatam que maiores teores de matéria orgânica no solo faz com que o ametryn, que é uma base fraca, tenha suas moléculas atraídas eletrostaticamente pelos grupos carboxílicos, fenólicos, entre outros da matéria orgânica, deixando-o assim menos disponível para ser absorvido pela planta.

Tabela 4 – Equações de regressão e coeficientes de determinação da intoxicação em plantas de pepino cultivadas em solo em função das profundidades das colunas, preenchidas com amostras de Argissolo Vermelho-Amarelo (pH 5,9) e Latossolo Vermelho-Amarelo (pH 4,4, 4,9 e 5,8), tratadas com ametryn e submetidas a chuvas de 20, 40 e 80 mm. Viçosa MG, 2007.

Solo	Volume de chuva	Equação	R ²
LVA pH 4,4	20	$\hat{Y} = 165,9949^{-0,0792x}$	0,91
	40	$\hat{Y} = 170,5367^{-0,0892x}$	0,93
	80	$\hat{Y} = 209,3223^{-0,1409x}$	0,97
LVA pH 4,9	20	$\hat{Y} = 128,8836^{-0,0327x}$	0,96
	40	$\hat{Y} = 131,7494^{-0,0347x}$	0,93
	80	$\hat{Y} = 158,9121^{-0,0738x}$	0,95
LVA pH 5,8	20	$\hat{Y} = 162,2263^{0,0748x}$	0,95
	40	$\hat{Y} = 104,2626^{-0,0087x}$	0,89
	80	$\hat{Y} = 101,0107^{-0,0039x}$	0,88
LVA pH 5,9	20	$\hat{Y} = -92,3684^{-0,0303x}$	0,92
	40	$\hat{Y} = 71,0914^{-368,2301}$	0,81
	80	$\hat{Y} = 78,1667 - 1,2641x + 0,0268x^2$	0,84



Solo LVA – pH 4,4



Solo LVA – pH 4,9

Solo	Profundidade de coleta (cm) nas colunas com 20 mm de chuva
------	--

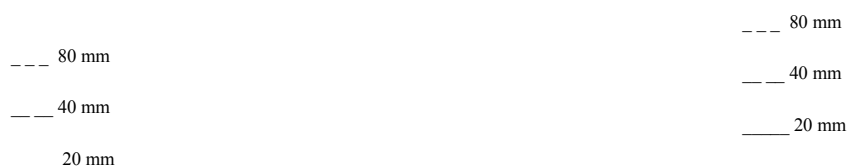


Figura 6 - Porcentagem de intoxicação de plantas de pepino cultivadas em amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo (pH 4,4, 4,9 e 5,9) e em Argissolo Vermelho-Amarelo (pH 5,9), em função de diferentes profundidades das colunas após a aplicação de ametryn e simulação de chuvas de 20, 40 e 80 mm. Viçosa, MG. 2007

Tabela 4 – Concentração do ametryn, determinada por cromatografia – CLAE, em

	0 - 5	5 - 10	10 - 15	15 - 50
	Concentração (mg kg ⁻¹)			
LVA 4,4	0,17804	0,02575	0	0
LVA 4,9	0,06038	0,04501	0	0
LVA 5,8	0,37865	0,08582	0,06360	0
PVA 5,9	0,86456	0	0	0
Solo	Profundidade de coleta (cm) nas colunas com 40 mm de chuva			
	0 - 5	5 - 10	10 - 15	15 - 50
	Concentração (mg kg ⁻¹)			
LVA 4,4	1,17632	0,42022	0,15456	0
LVA 4,9	0,11040	0,06248	0,04898	0
LVA 5,8	0,43643	0,13617	0	0
PVA 5,9	0,66054	0	0	0
Solo	Profundidade de coleta (cm) nas colunas com 80 mm de chuva			
	0 - 5	5 - 10	10 - 15	15 - 50
	Concentração (mg kg ⁻¹)			
LVA 4,4	0,26936	0,23445	0	0
LVA 4,9	0,67437	0,13015	0,09642	0
LVA 5,8	1,02075	0,03638	0	0
PVA 5,9	0,44471	0	0	0

amostras de solo coletadas à diferentes profundidades das colunas, após simulação de chuvas

Quando se comparou neste trabalho os resultados obtidos pelo bioensaio com os obtidos por CLAE (Tabela 5) verificou-se que nas regiões das colunas onde se quantificou concentrações de herbicida igual ou superior a 0,04 mg L⁻¹ (LQ do equipamento) ocorreram altas porcentagens de intoxicação nas plantas. No entanto em algumas regiões das colunas (profundidades), onde as plantas indicadoras apresentaram sintomas de intoxicação pelo ametryn fracos e moderados não foi possível quantificar o herbicida por cromatografia. Provavelmente, o herbicida se encontrava com concentração abaixo do LQ do equipamento (0,01 mg L⁻¹). Este fato pode ser atribuído a um possível problema na amostragem, que foi feita sem retirada total do solo. Sugere-se, portanto que para este tipo de quantificação seja feita uma coluna teste para cada ensaio com a finalidade específica de se retirar todo o solo e conduzi-lo ao laboratório para a

ESL-PBT, e seguinte quantificação por CLAE. Fazendo, desta forma, o plantio da planta indicadora em outra coluna. Os resultados obtidos pelo bioensaio, sugerem que esta técnica pode ser muito útil na confirmação do potencial de lixiviação deste herbicida em colunas de solo.

Foi observado que o solo com maior teor de matéria orgânica, PVA, apresentou menor lixiviação do ametryn que o LVA apesar deste solo apresentar maior teor de argila (Figura 6). Dependendo do herbicida e das características físicas e químicas do solo a fração argila ou a orgânica pode ser a mais importante. Segundo Silva et. al., 2007b, em diversos casos não ocorrem correlações entre a sorção do herbicida e as concentrações de argila. Isto ocorre porque as características químicas das argilas dependem do material de origem do solo e do seu grau de intemperismo, o que varia muito em condições tropicais (Lindsay, 2001). Todavia, para herbicidas de caráter básicos ou não iônicos é comum a correlação da sorção com o teor de matéria orgânica do solo Oliveira Junior (2001). Deste modo a matéria orgânica nos solos estudados pode ter tido um efeito mais pronunciado na sorção do ametryn ao contrário da fração argila. Esses resultados estão de acordo com a teoria proposta por Brusseau e Rao, (1989) e, com os obtidos por Vieira et al. (1999) e Vivian et al. (2007).

4.6 - CONCLUSÕES

A lixiviação do ametryn foi influenciada pela intensidade de chuva, teor de matéria orgânica e pH dos solos. Para um mesmo solo (LVA) maiores valores de pH e de chuva simulada ocorreu maior lixiviação do herbicida. Solos com valores próximos de pH (LVA – pH 5,8 e PVA – pH 5,9) aquele com maior teor de matéria orgânica (PVA) apresentou menos lixiviação do ametryn em comparação com o LVA.

4.7 – LITERATURA CITADA

ARANTES, S.A.C.M.; LIMA, J.M.; NOBREGA, J.C.A.; GUILHERME, L.R.G.; JULIAO, L.G.F.; JESUS, E.A. Sorção da atrazina em solos representativos da sub-bacia do Rio das Montes-MG. **Pesticidas: ecotoxicologia e meio ambiente**, v. 16, p. 101-110, 2006.

BRITO, N.M.; AMARANTE JUNIOR, O.P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M.L. – *Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão*, **Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**. Curitiba, V.13 p.129-146, jan/dez. 2003.

BRUSSEAU, M. L.; RAO, P. S. C. The influence of sorbate-organic matter interactions on sorption nonequilibrium. **Chemosphere**, v. 18 n. 9/10, p. 1691-1706, 1989.

CONAB – Companhia Nacional de abastecimento. Levantamento sistemático da produção agrícola. Disponível em: <http://www.conabe.gov.br>, acesso em 10/08/2008.

CORREA, T.M.; VELINI, E.D. **Dinâmica e eficácia de trifloxysulfuron Sodium + ametryn aplicado sobre palha de cana-de-açúcar**. 2005. 102f. Dissertação de mestrado – Faculdade de Ciências Agrônômicas da Unesp – Botucatu, SP.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Manual de métodos de análise de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK – EXTTOXNET. Pesticides information profiles. Disponível em: <http://www.exttoxnet.orst.edu/pips/ametryn.htm>. Acesso em: Maio/2007.

EUROPEAN WEED RESEARCH COUNCIL – EWRC. Report of the 3rd and 4th meetings of EWRC - Committee of Methods in Weed Research. **Weed Res.**, v. 4, n. 1, p. 88, 1964.

FERRI, M. V. W., VIDAL, R. A., MEROTTO JR., A. FLECK, N. G. Atividade dos herbicidas flumetsulam e trifluralin em diferentes valores de pH e densidade do solo. **Ciência Rural**, v.30, n.1, 2000.

GULART, S.M.; NEVES, A.A; QUEIROZ, M.E.L.R.; QUEIROZ, J.H. Low-temperature clean-up method for the determination of pyrethroids in milk using gas chromatography with electron capture detection. *Talanta* 75 (2008) 1320–1323.

HARTZLER, R. G.; FAWCET, R. S., OWEN, D. K. Effects of tillage on trifluralin residue carryover injury to corn (*Zea mays*). **Weed Sci.**, v. 37, n. 4, p. 609-615, 1989.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – *Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos* – DOQ-CGCRE-008, Março, 2003.

LAVORENTI, A. *Comportamento dos herbicidas no solo*. **Anais...** 3º Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, Santa Maria, RS., p. 21-34, 1999.

LINDSAY, W.L. **Chemical equilibria in soils**. New Jersey: Blackburn, 2001. 449p.

MITCHELL, C.; BRODIE, J.; WHITE, I. *Sediments, nutrients and pesticide residues in event flow conditions in strams of the mackaay whitsunday region, Austrália*. **Marine Poll. B.**, v. 51, p. 23-36, 2005.

MONTEIRO, R.T.R. et al. Lixiviação e contaminação do rio corumbataí por herbicidas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 26. **Anais...** Ouro Preto, MG, 2008. p.181.

OLIVEIRA JR., R. S; KOSKINEN, W. C; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides in brazilian soils. **Weed Res.** v. 41, p. 97-110, 2001.

OLIVEIRA JR., R.S.; KOSKINEN, W.C.; FERREIRA, F. A. KHAKURAL, B.R.; MULLA, D.J. ROBERT, P.C. Spatial variability of alachlor sorption coefficients. In: Annual meeting abstracts american society of agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, Baltimore-MD p.206, 1998.

OLIVEIRA, M.F., PRATES, H.T. E SANS, L.M.A. *Sorção e Hidrólise do Herbicida Flazasulfurin*. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 23, n. 1, p. 101-113, 2005.

PAULA DE, R.T. Mobilidade de atrazine e ametryn em Latossolo vermelho-Amarelo. Viçosa, MG 105p. 2007. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) Departamento de Química. Universidade Federal de Viçosa, 2007.

PROCÓPIO, S. O. **Manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar**. Edição dos Autores, Viçosa-MG, 2003. 150p.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H. JARDIM, C.S.F.; MELO, L.F.C. *Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos*. **Química Nova**, vol.27, n.5, 771-780, 2004.

ROCHA, W.S.D.; ALLEONI, L.R.F.; REGITANO, J.B. *Energia Livre da Sorção de Imazaquin em Solos Ácricos*. **R. Bras. Ci. Solo**, 27:239-246, 2003.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.R. **Guia de herbicidas**. 5ª ed, Londrina: Edição dos Autores, 2005. 591p.

SILVA, A. A.; FERREIRA, F.A.; FERREIRA, L.R. Herbicidas: classificação e mecanismo de ação. In: SILVA, A.A.; SILVA, J.F. Ed. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Ed. UFV, 2007a. Cap.3, p. 83-148.

SILVA, A.A. VIVIAN, R.; OLIVEIRA Jr., R.S.O. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A.A.; SILVA, J.F. Ed. **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa: Ed. UFV, 2007b. Cap.5, p. 189-248.

SINGH, N. Organic manure and urea effect on metolachlor transport through packed soil columns. **Journal of Environmental Quality**, v. 32, p. 1743-1749, 2003.

SOUTHWICK, L. M; GRIGG, B. C; KORNECKI, T. S. & FOUSS, J. L. *Potential influence of sugarcane cultivation on estuarine water quality of Louisiana's gulf coast*. **J. Agric. Food Chem.**, v. 50, p. 4393-4399, 2002.

TANABE, A. et al. *Seasonal and special studies on pesticides residues in surface eaters of the Shinano river in Japan*. **J. Agric. Food Chem.**, v. 49, p. 3847-3852, 2001.

TAVARES, A.; MORAIS, S.; PAIGA, P.; DELERUE-MATOS, C. *Determinação of ametryn in soils via microwave-assisted solvent extraction coupled to anodic stripping voltammetry with a gold ultramicroelectrode*. **Anal. Bional. Chem.**, v. 382, p. 477-484, 2005.

VIEIRA, H.P. NEVES, A.A; QUEIROZ, M.E.L.R. otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa Temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 3, 535-540, 2007.

VIEIRA, E.M.; PRADO, A.G.S.; LANDGRAF, M.D. REZENDE, M.O.O. Estudo da sorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4-D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**, v.22, n.3, p. 305-308, 1999.

VIVIAN, R. QUEIROZ, M.E.L.R.; JAKELAITIS, A.; GUIMARÃES, A.A.; REIS, M.R.; CARNEIRO Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium, P.M. e SILVA, A.A. em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, n.1, p. 111-124, 2007.

5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Concluiu-se que a meia-vida do ametryn ($t_{1/2}$) foi de 26, 19, 12 e 11 dias para no LVA pH 4,4, LVA pH 4,9, LVA pH 5,8 e PVA pH 5,9, respectivamente e que o pH do solo e o teor de matéria orgânica influenciaram o potencial de lixiviação do ametryn. Verificou-se que o método do bioensaio, apesar de não permitir de forma direta a quantificação do produto lixiviado, foi mais eficiente na determinação da movimentação do herbicida em colunas de no solo, devida a alta

sensibilidade da planta indicadora, em comparação ao método cromatográfico e a possíveis imprecisões no método utilizado para amostragem. Verificou-se que o ametryn apresentou baixa sorção, média mobilidade e persistência nos solos estudados. Com base nestes resultados utilizando o modelo matemático proposto por Gustafson (1989): $GUS = \log t^{1/2} (4 - \log K_{oc})$.

Tabela 1 – Valores de K_d , K_{oc} e $t^{1/2}$ experimentais e valores de K_f e K_{foc} estimados pelas isotermas de Freundlich para o ametryn em latossolo vermelho-amarelo e argissolo vermelho-amarelo em diferentes valores de pH

Solo	K_d	K_{oc}	K_{fd}	K_{foc}	$\log K_{oc}$	$t^{1/2}$	$\log t^{1/2}$	GUS
LVA pH 4,4	6,35	642	8,12	821	2,8	25,85	1,41	1,69
LVA pH 4,9	5,49	555	6,65	672	2,7	19,79	1,30	1,69
LVA pH 5,8	4,57	462	5,84	590	2,6	12,34	1,09	1,53
AVA pH 5,9	13,44	906	12,52	844	2,9	11,02	1,04	1,14

Onde: $K_d = C_s/C_w$ (calculado experimentalmente);

$$K_{oc} = 100 K_d / f_{oc},$$

sendo $f_{oc} = \% MO / 1,72$ (0,9884 para LVA e 1,4826 para AVA)

K_f = coeficiente determinado pela isoterma de Freundlich; $[C_s] = K_f [C_{aq}]^{1/n}$

$$K_{foc} = 100 K_f / f_{oc}$$

Foi possível estimar o potencial do ametryn de contaminar águas subterrâneas se utilizado nos solos estudados, como de baixo risco (índice de GUS < 1,8).

Todavia, deve-se considerar que os valores do índice de GUS (Tabela 1) foram obtidos considerando-se apenas a camada superior do solo (0-20 cm), a qual por ser mais rica em matéria orgânica. Acredita-se que o produto ao atingir camadas mais profundas do solo tenha um maior período de meia-vida e menor sorção. Portanto torna-se necessário a realização de mais estudos em outros

horizontes do perfil destes solos para se estimar com segurança o potencial de contaminação do solo e águas subterrâneas deste herbicida.

5.1 – LITERATURA CITADA

GUSTAFSON, D.I. *Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability*. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.8, n.4, p. 339-357, 1989

6 – ANEXO



20 mm



40 mm



80 mm

Figura 1 - Sintomas de intoxicação causada pelo ametryn em plantas de pepino cultivadas ao longo da coluna preenchida com Latossolo Vermelho-Amarelo pH 4.4, após lixiviação do herbicida com diferentes volumes de chuva (20, 40 e 80 mm)



20 mm



40 mm



80 mm

Figura 2 – Sintomas de intoxicação causada pelo ametryn em plantas de pepino cultivadas ao longo da coluna preenchida com Argissolo Vermelho-Amarelo pH 4.9, após lixiviação do herbicida com diferentes volumes de chuva (20, 40 e 80 mm)



20 mm



40 mm



80 mm

Figura 3 – Sintomas de intoxicação causada pelo ametryn em plantas de pepino cultivadas ao longo da coluna preenchida com Latossolo Vermelho-Amarelo pH 5,8, após lixiviação do herbicida com diferentes volumes de chuva (20, 40 e 80 mm)



20 mm



40 mm



80 mm

Figura 4 – Sintomas de intoxicação causada pelo ametryn em plantas de pepino cultivadas ao longo da coluna preenchida com Argissolo Vermelho-Amarelo pH 5.9, após lixiviação do herbicida com diferentes volumes de chuva (20, 40 e 80 mm).