

**LEANDRA DE OLIVEIRA CRUZ DA SILVA**

**SORÇÃO, DESSORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO AMETRYN E  
FITORREMEDIAÇÃO DO PICLORAM EM SOLOS BRASILEIROS**

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

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2011**

**LEANDRA DE OLIVEIRA CRUZ DA SILVA**

**SORÇÃO, DESSORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DO AMETRYN E  
FITORREMEDIAÇÃO DO PICLORAM EM SOLOS  
BRASILEIROS**

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

APROVADA: 27 de janeiro de 2011.

---

Prof.<sup>a</sup> Maria Eliana Lopes  
Ribeiro de Queiroz  
(Coorientador)

---

Prof. Cláudio Ferreira Lima  
(Coorientador)

---

Prof. Francisco Affonso Ferreira

---

Prof. José Barbosa dos Santos

---

Prof. Antonio Alberto da Silva  
(Orientador)

## AGRADECIMENTOS

A Jesus Cristo, o maior mestre, por me revelar sempre o caminho a seguir.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realização de mais este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Ao professor Antonio Alberto da Silva, pela constante orientação e disponibilidade em todos os momentos que precisei.

Aos professores Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e Cláudio Ferreira Lima, pelo aconselhamento e sugestões.

Ao Luis Henrique Lopes de Freitas, Leonardo D'Antonino e ao Francisco Cláudio Lopes de Freitas pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

À equipe de Planta Daninha, pelo companheirismo construído durante o tempo em que convivemos e, em especial, aos estagiários pela grande ajuda na condução dos experimentos.

À minha cadela Mel por alegrar meus dias.

À toda minha família, por acreditar sempre que eu era capaz.

À família do Marcondes, por continuarem me acolhendo com carinho, e em especial a ele, por me incentivar a continuar sempre e por ser paciente nas minhas ausências.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram para a conclusão de mais esta etapa.

## **BIOGRAFIA**

LEANDRA DE OLIVEIRA CRUZ DA SILVA, filha de Maria Leonor de Oliveira Cruz e Carlos Augusto da Silva, nasceu em Ubá, estado de Minas Gerais, em 20 de março de 1983.

Em março de 2001 iniciou o Curso de Química pela Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), em Juiz de Fora, MG, diplomando-se em janeiro de 2005. Em fevereiro deste mesmo ano, iniciou o curso de pós-graduação em Agroquímica, com área de concentração em Química Analítica, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em fevereiro de 2007. Atuou como professora substituta entre julho de 2007 e julho de 2009 no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sudeste de Minas – Campus Rio Pomba. Em março de 2008 iniciou as atividades do curso de doutorado no programa de pós-graduação em Agroquímica, também pela Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de tese em janeiro de 2011.

## SUMÁRIO

RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	01
1.2. LITERATURA CITADA.....	03
2. SORÇÃO E DESSORÇÃO DO AMETRYN EM LATOSSOLOS BRASILEIROS.....	06
2.1. Resumo.....	06
2.2. Abstract.....	07
2.3. Introdução.....	08
2.4. Material e Métodos.....	09
2.5. Resultados e Discussão.....	12
2.6. Literatura Citada.....	16
3. LIXIVIAÇÃO DO AMETRYN EM LATOSSOLOS BRASILEIROS.....	21
3.1. Resumo.....	21
3.2. Abstract.....	22
3.3. Introdução.....	23
3.4. Material e Métodos.....	23
3.5. Resultados e Discussão.....	26
3.6. Literatura Citada.....	31
4. AÇÃO DA <i>Eleusine coracana</i> NA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM PICLORAM.....	35
4.1. Resumo.....	35
4.2. Abstract.....	36
4.3. Introdução.....	37
4.4. Material e Métodos.....	38
4.5. Resultados e Discussão.....	41
4.6. Literatura Citada.....	44

5. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	48
6. ANEXOS.....	49
6.1. INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES SOBRE A ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO AMETRYN.....	49
6.1.1. Fórmula estrutural do ametryn.....	49
6.1.2. Cromatograma e curva analítica do ametryn preparada em acetonitrila.....	49
6.1.3. Cromatograma e curva analítica do ametryn preparada em CaCl <sub>2</sub> 0,01 mol L <sup>-1</sup> .....	50
6.1.4. Cromatogramas dos solos com e sem contaminação por ametryn.....	51
6.2. INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES SOBRE A ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO PICLORAM.....	53
6.2.1. Fórmula estrutural do picloram.....	53
6.2.2. Cromatograma e curva analítica do picloram preparada em ácido acético.....	53
6.2.3. Cromatogramas dos solos com e sem contaminação por picloram..	54

## RESUMO

SILVA, Leandra de Oliveira Cruz da, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, janeiro de 2011. **Sorção, dessorção e lixiviação do ametryn e fitorremediação do picloram em solos brasileiros.** Orientador: Antonio Alberto da Silva. Coorientadores: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz e Cláudio Ferreira Lima.

O controle químico de plantas daninhas tornou-se prática indispensável na agricultura em larga escala. No entanto, o uso de herbicidas sem os conhecimentos básicos de suas interações com o solo e clima representa alto risco de contaminação ambiental e redução da biodiversidade. Objetivou-se com este trabalho avaliar os processos de sorção, dessorção e lixiviação do ametryn e a fitorremediação do picloram em solos brasileiros. Para isso, numa primeira etapa, foram realizados diversos experimentos visando avaliar a sorção, dessorção e lixiviação do ametryn em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), Latossolo Amarelo (LA) e Latossolo Vermelho (LV), com diferentes valores de pH, e também comparar o método cromatográfico com o biológico em estudos de mobilidade desse herbicida. Em outro experimento, avaliou-se a meia-vida do picloram, em dois solos {Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) e em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA)}, cultivados ou não com espécie remediadora (*Eleusine coracana*). Os teores de matéria orgânica e valores de pH dos solos afetaram a sorção, dessorção e lixiviação do ametryn. Solos com maiores teores de matéria orgânica e menores valores de pH apresentaram maiores taxas de sorção, menor mobilidade e menores porcentagens de dessorção, indicando a ocorrência de histerese. Os resultados obtidos pelo método cromatográfico foram confirmados pelo método biológico (bioensaios), comprovando ser esta técnica eficiente como método preliminar ou complementar ao método instrumental na confirmação de resultados e, ou, redução de custos e tempo das análises. A persistência do picloram nos solos variou de acordo com as características químicas dos mesmos (meia-vidas de 99 e 151 dias no LVA e PVA, respectivamente). A espécie *E. coracana* mostrou-se eficiente para remediação de solos contaminados pelo picloram. O cultivo da espécie reduziu em 56,6% e 49% o tempo em dias para se atingir a meia-vida do picloram no LVA e PVA, respectivamente, em comparação com os solos sem cultivo.

## ABSTRACT

SILVA, Leandra de Oliveira Cruz da, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, January, 2011. **Sorption, desorption and leaching of ametryn and phytoremediation of picloram in Brazilian soils.** Adviser: Antonio Alberto da Silva. Co-advisers: Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz and Cláudio Ferreira Lima.

Chemical control of weeds has become indispensable practice in large scale agriculture. However, the use of herbicides without the basic knowledge of their interactions with soil and climate is a high risk of environmental contamination and biodiversity loss. The objective of this study was to evaluate the processes of sorption, desorption and leaching of ametryn and phytoremediation of picloram in Brazilian soils. To this end, in a first step, several experiments were conducted to evaluate the sorption, desorption and leaching of ametryn in Red-Yellow Latosol (LVA), Red-Yellow humic Latosol (LVAh), Red Latosol (LV) and Yellow Latosol (LA), with different pH values, and to compare the chromatographic method with the biological in studies of the mobility of this herbicide. In another experiment was evaluated the half-life of picloram in two soils {Red-Yellow Ultisol (PVA) and Red-Yellow Latosol (LVA)}, cultivated or not with remediating species (*Eleusine coracana*). Organic matter content and soil pH affected the sorption, desorption and leaching of ametryn. Soils with higher organic matter content and lower pH values had higher rates of sorption, decreased mobility and smaller percentages of desorption, indicating the occurrence of hysteresis. The results of the chromatographic method were confirmed by the biological method (bioassay), proving that this technique was efficient as a primary method or complementary to the chemical method in confirmation of results and/or reduction of costs and time of analysis. The persistence of picloram in soils varied depending on the chemical characteristics of soils (half-lives of 99 and 151 days for the LVA and PVA, respectively). The species *E. coracana* was effective for remediation of soils contaminated with picloram. The cultivation of the species decreased by 56.6% and 49% of the time in days to reach the half-life of picloram in LVA and PVA, respectively, compared with soils without cultivation.

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

O uso correto de agroquímicos, aliado aos avanços tecnológicos empregados nos cultivos, tem proporcionado aumento na produção e redução nas perdas ocasionadas por pragas, doenças e plantas daninhas (Melo et al., 2010). Todavia, há uma preocupação mundial no que diz respeito à contaminação ambiental causada pela utilização incorreta de xenobióticos. Sabe-se que o manejo incorreto desses produtos é considerado um dos principais fatores responsáveis pela degradação ambiental (Law, 2001).

Os herbicidas, ao serem aplicados em pré ou pós-emergência das plantas daninhas, acabam direta ou indiretamente alcançando o solo, podendo causar danos às culturas subseqüentes, à flora e à fauna do solo, além da contaminação de águas superficiais e subterrâneas (Celis et al., 2005; Santos et al., 2010). Ao atingirem o solo, inicia-se o processo de redistribuição e degradação desses compostos, o qual pode ser extremamente curto, como o que ocorre com algumas moléculas simples e não-persistentes, ou perdurar por meses ou anos, tal como ocorre com compostos altamente persistentes, como alguns herbicidas de grande uso no Brasil. O potencial de contaminação do lençol freático por herbicidas ou a sua permanência nas camadas superficiais do solo dependem, principalmente, de sua mobilidade no perfil do solo, a qual está direta e inversamente vinculada à sua capacidade de sorção e degradação (Vivian et al., 2007).

Para se prevenir esses problemas são necessários conhecimentos das interações dos herbicidas com as características de cada solo que influenciarão a sorção, meia-vida e a lixiviação dessas moléculas.

O mecanismo de sorção de herbicidas é muito mais complexo do que o dos íons que servem como nutrientes às plantas. Interações como forças de van der Waals, forças eletrostáticas, ligações covalentes, ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas são os principais mecanismos que podem contribuir com a sorção dos herbicidas. Estes mecanismos podem atuar juntos, ou predominar um sobre o outro, na sorção de uma mesma molécula (Prata & Lavorenti, 2000). O fenômeno de sorção de herbicidas dependerá tanto das propriedades químicas e físicas do solo como do composto aplicado (Queiroz & Lanças, 1997; Gevaio et al., 2000).

A sorção dos compostos químicos aos colóides orgânicos e minerais dos solos influencia diretamente o processo de lixiviação, o qual se refere ao movimento descendente dos herbicidas na matriz do solo, ou com, a água do solo, sendo sua

intensidade dependente das características físico-químicas do composto e das características do solo e clima (Inoue et al., 2003). Além dos fatores citados, a meia-vida do herbicida no ambiente é um dos fatores de grande relevância em estudos de lixiviação, sendo variável essencial nos modelos matemáticos para estimativas da mobilidade dos herbicidas no solo (Cohen et al., 1984; Gustafson, 1989; Spadotto et al., 2001; Ferri & Vidal, 2003).

Estudos envolvendo a sorção, dessorção, meia-vida e potencial de lixiviação de herbicidas em solos brasileiros são fundamentais para o uso seguro desses produtos no controle das plantas daninhas evitando-se altos riscos de contaminação ambiental. Além disso, o conhecimento da sorção dos herbicidas pelos colóides do solo é fundamental para se definir a dose a ser aplicada quando o mesmo for recomendado em pré-emergência, pois elevados índices de sorção podem comprometer a eficiência dessas substâncias. Com isso, cresce a importância do entendimento do destino final dessas moléculas e do estudo do comportamento no ambiente onde são aplicados (Oliveira, 2001; Silva & Silva, 2007).

Herbicidas que apresentam longa meia-vida no solo podem impedir o cultivo de culturas que apresentam susceptibilidade a esses. Além disso, poderão contaminar águas subterrâneas se apresentarem baixa sorção ao solo (Silva & Silva, 2007).

Uma das estratégias para despoluir áreas contaminadas por esses compostos pode ser a utilização de organismos vivos, como microrganismos e plantas que podem promover a biorremediação de solos contaminados por herbicidas (Alkorta & Garbisu, 2001; Pires et al., 2003; Gaylarde et al., 2005).

Como o comportamento do herbicida no ambiente é dependente de suas interações com as características físicas e químicas do solo associadas às condições climáticas e a maioria das informações disponíveis provem de pesquisas realizadas nos EUA e na Europa, trata-se de importância fundamental no Brasil as pesquisas nessa área visando desenvolver tecnologias que garantam a sustentabilidade do sistema produtivo nacional (Carmo et al., 2008; Silva & Silva, 2007).

Dentre os herbicidas de grande uso no Brasil se destacam o ametryn (Figura 1 – Anexo) e o picloram (Figura 10 – Anexo). O ametryn pertence à classe das triazinas e é utilizado em pré e pós emergência no controle de plantas daninhas em diversas culturas, controlando mono e dicotiledôneas (Jacomini et al., 2009). Devido ao seu grande uso na cultura da cana-de-açúcar, esse herbicida tem sido aplicado, repetidas vezes, em diferentes solos sem o conhecimento básico de suas interações com os mesmos. Isto tem

levado ao uso incorreto no que diz respeito às doses aplicadas, tendo como conseqüência a contaminação do solo e das águas superficiais em regiões canavieiras (Queiroz & Lanças, 1997; Monquero et al., 2008; Jacomini et al., 2009). O herbicida picloram (ácido 4-amino-3,5,6-tricloro-2-piridinacarboxílico) é largamente utilizado em todas as regiões do Brasil em pastagens. Este herbicida, normalmente, é aplicado em pós-emergência das plantas daninhas visando o controle de plantas dicotiledôneas arbustivas ou arbóreas infestantes de pastagens. Apresenta longa persistência no solo, com meia-vida variando de 20 a 300 dias, solubilidade em água: 430 mg L<sup>-1</sup> e pKa: 2,3 (Rodrigues & Almeida, 2005). Possui, em relação à outros herbicidas registrados no Brasil, um dos maiores períodos de atividade residual em solos (Santos et al., 2006), o que impede a curto e médio prazo o cultivo de determinadas espécies agrícolas em áreas onde o composto tenha sido utilizado.

Na busca de alternativas para recomendações seguras do ametryn e do picloram em solos brasileiros, utilizando métodos químicos e biológicos, realizou-se este trabalho com dois objetivos específicos: avaliar o comportamento desses herbicidas em solos de grande ocorrência do Brasil e verificar a capacidade de uma espécie de planta em acelerar a remoção do picloram de solos.

## 1.2. LITERATURA CITADA

ALKORTA, I.; CARBISU C. Phytoremediation of organic contaminants in soils. **Bioresource Technology**, v. 79, p. 273-276, 2001.

CARMO, M.L. et al. Seleção de plantas para fitorremediação de solos contaminados com picloram. **Planta Daninha**, v. 26, n. 2, p. 301-313, 2008.

CELIS R., et al. Sorption and leaching behaviour of polar aromatic acids in agricultural soils by batch and column leaching tests. **European Journal of Soil Science**, v. 56, p. 287-297, 2005.

COHEN, S. et al. Potential for pesticide contamination of ground water resulting from agricultural uses. In: KRUEGER, R. F.; SEIBER, J. N. (Eds.). Treatment and disposal of wastes. **Am. Chem. Symp. Series**, 1984. p.297-325.

FERRI, M. V. W.; VIDAL, R. A. Persistência do herbicida Acetochlor em função de sistemas de preparo e cobertura com palha. **Ciência rural**, v. 33, n.3, p. 399-404, 2003.

GAYLARDE, C. C. et al. Aspectos biológicos e técnicos da biorremediação de xenobióticos. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, n. 34, p. 36 - 43, 2005.

GEVAO, B. et al. Bound pesticide residues in soils: a review. **Environ. Pollut.**, v. 108, n. 1, p. 3-14, 2000.

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

INOUE, M.H. et al. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do paraná. **Planta Daninha**, v.21, n.2, p.313-323, 2003.

JACOMINI, A. E. et al. Determination of Ametryn in River Water, River Sediment and Bivalve Mussels by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 20, n. 1, p. 107-116, 2009.

LAW, S. E. Agricultural electrostatic spray application: a review of significant research and development during de 20<sup>th</sup> century. **J. Electrostat.**, v. 51/52, p. 25-42, 2001.

MELO, C.A.D. et al. Lixiviação de sulfentrazone, isoxaflutole e oxyfluorfen no perfil de três solos. **Planta Daninha**, v. 28, n. 2, p. 385-392, 2010.

MONQUERO, P.A. et al. Lixiviação de clomazone + ametryn, diuron + hexazinone e isoxaflutole em dois tipos de solo. **Planta Daninha**, v. 26, n. 3, p. 685-691, 2008.

OLIVEIRA M. F. Comportamento dos herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR.; CONSTANTIN J. **Plantas daninhas e seu manejo**. Ed. Livraria Editora Agropecuária, 2001, Cap. 10, 27p.

PIRES, F.R. et al. Seleção de plantas com potencial para fitorremediação de tebuthiuron. **Planta Daninha**, v. 21, n.3, p. 451-458, 2003.

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

QUEIROZ, M. E. C.; LANÇAS, F. M. HRGC study of sorption and desorption of atrazine, ametryn and metolachlor on Brazilian soils. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 8, n. 1, p. 1-6, 1997.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 5.ed. Londrina, PR, 2005. 592 p.

SANTOS, L. B. O. Determination of picloram in waters by sequential injection chromatography with UV detection. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 21, n.8, 2010.

SANTOS, M.V. et al. Eficácia e persistência no solo de herbicidas utilizados em pastagem. **Planta Daninha**, v. 24, n. 2, p. 391-398, 2006.

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

SPADOTTO C. A. et al. Avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas em Latossolo da região de Guaíra, SP. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 11, p. 127-136, 2001.

VIVIAN, R. et al. Adsorção e dessorção de trifloxysulfuron-sodium e ametryn em solos brasileiros. **Planta Daninha**, v. 25, n. 1, p. 97-109, 2007.

## 2. SORÇÃO E DESSORÇÃO DO AMETRYN EM LATOSSOLOS BRASILEIROS

### *Sorption and desorption of ametryn in Brazilian latosols*

#### 2.1. RESUMO

O controle químico de plantas daninhas constitui prática indispensável na agricultura em larga escala, tornando-se indiscutível a utilização de herbicidas no sistema agrícola. No entanto, o uso de herbicidas sem os conhecimentos básicos de suas interações com o solo e clima representa alto risco de contaminação ambiental e redução da biodiversidade. O conhecimento do processo de retenção é fundamental para se prever o potencial de lixiviação, degradação e a eficiência no controle das plantas daninhas quando o herbicida atingir o solo. Objetivou-se com este trabalho avaliar os processos de sorção e dessorção do ametryn em quatro solos brasileiros: Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), Latossolo Vermelho (LV) e Latossolo Amarelo (LA), com diferentes valores de pH. Para isso, utilizou-se o método “*Batch Equilibrium*” em condições controladas de laboratório e análise por cromatografia líquida de alta eficiência, com detector UV-Vis a 245 nm. Considerando-se os valores da constante de Freundlich modificada ( $K'_f$ ), verificou-se, dentre os solos estudados, a ordem crescente de sorção do ametryn: LV pH 6,06 < LV pH 5,00 < LA pH 6,30 < LVA pH 6,11 < LVA pH 5,40 < LVAh pH 6,24 < LVAh pH 4,8. Concluiu-se que as características teor de matéria orgânica e pH dos solos estudados afetaram a sorção e dessorção do ametryn, e que os solos com maiores teores de matéria orgânica foram os que apresentaram maiores taxas de sorção, além das menores porcentagens de dessorção, indicando a ocorrência de histerese.

**Palavras chave:** herbicida, solo, batch equilibrium, cromatografia líquida, isotermas de Freundlich

## 2.2. ABSTRACT

The chemical control of weeds is an essential practice in large scale agriculture, what makes unquestionable the use of herbicides in crop systems. However, the use of herbicides without the basic knowledge of their interactions with the soil and with the climate represents a high risk of environmental contamination and biodiversity lowering. The knowledge of the retention process is fundamental to predicting the leaching potential, the degradation and the efficiency in weed control when the herbicide reaches the soil. The objective of this study was to evaluate the processes of sorption and desorption of ametryn in four Brazilian soils: Red-Yellow Latosol (LVA), Red-Yellow humic Latosol (LVAh), Red Latosol (LV) and Yellow Latosol (LA), with different pH values. For this, it was used the method "*Batch Equilibrium*" in controlled laboratory conditions and analysis by liquid chromatography of high efficiency, with UV-Vis detector at 245 nm. Considering the values of the modified Freundlich constant ( $K'f$ ), it was verified the increasing sorption order of the ametryn: LV pH 6.06 < 5.00 LV pH < 6.30 LA pH < 6.11 pH LVA < LVA 5.40 pH < 6.24 pH LVAh < LVAh pH 4.8. It was concluded that the characteristics of organic matter content and the pH of the soils affected the sorption and the desorption of ametryn, and that soils with higher organic matter content showed the highest rates of sorption, besides smaller percentages of desorption, what indicated the occurrence of hysteresis.

**Key Words:** herbicide, soil, batch equilibrium, liquid chromatography, Freundlich isotherms.

### 2.3. INTRODUÇÃO

O uso de herbicidas sem os conhecimentos básicos de suas interações com o solo e clima representa alto risco de contaminação ambiental e redução da biodiversidade. Visando o entendimento do comportamento de herbicidas no ambiente têm sido realizados estudos de estimativas das tendências levando-se em consideração os principais processos de retenção, transformação e transporte (Silva et al., 2007). O conhecimento do processo de retenção é fundamental para prever o potencial de lixiviação, degradação e a eficiência no controle das plantas daninhas quando o herbicida atinge o solo. Os processos de sorção desempenham papel importante no comportamento dos herbicidas no solo. Estes processos determinam a disponibilidade das moléculas às plantas e microrganismos, controlam a movimentação dos herbicidas às camadas mais profundas do solo e também às águas subterrâneas (Herwig et al., 2001). Como consequência, a eficácia de controle das plantas daninhas e o risco de contaminação ambiental por estes compostos também são afetados (Ferri et al., 2005).

Além da constante de sorção, o tempo que um herbicida leva para ser adsorvido pelos colóides do solo é importante no manejo de plantas daninhas. Chuvas logo após a aplicação podem promover maior intoxicação da cultura, lixiviação e escoamento superficial dos herbicidas (Albuquerque et al., 2001).

Para interpretação dos processos de sorção de diferentes substâncias em diversos tipos de solo utiliza-se com frequência a equação de Freundlich ( $C_s = K_f C_e^{1/n}$ ) (Koskinen et al., 2006; Farias et al., 2009; Oliveira et al., 2009), a qual fornece os coeficientes de sorção, sendo  $K_f$  e  $1/n$  constantes empíricas que representam a capacidade e intensidade de sorção, respectivamente.

Todavia, o uso dos coeficientes desta equação para comparação da capacidade sorativa tem sido questionado, uma vez que, na análise dimensional da mesma, observa-se que a unidade da constante  $K_f$  varia de forma não linear com o valor de  $1/n$  (Bowman, 1982; Carmo et al., 2000; Chiou et al., 2000). As variações na unidade da constante de Freundlich tornam inviável a comparação do processo de sorção de herbicidas em solos com diferentes características físico-químicas e de diferentes localidades.

Uma proposta para tornar a unidade de  $K_f$  independente do valor de  $1/n$  foi apresentada por Carmo et al. (2000), que consiste em normalizar  $C_e$  utilizando o valor da solubilidade em água ( $S_w$ ) de um dado composto ( $C_r = C_e/S_w$ ). Com isso, a equação de

Freundlich pode ser escrita de forma modificada ( $C_s = K'_f C_r^{1/n}$ ) sendo atualmente utilizada por diferentes autores no estudo de processos de sorção de compostos orgânicos em diferentes matrizes (Kleineidam et al., 2002; Nguyen et al., 2004; Ran et al., 2004; Wang et al., 2007; Tang et al., 2009).

O processo de dessorção dos herbicidas, em muitos casos, não corresponde à ordem decrescente de sorção dos mesmos (Archangelo et al., 2005). Os mecanismos atuantes nos processos sortivos e dessortivos são distintos nos solos e sua compreensão não depende somente dos coeficientes de sorção, mas da forma como cada composto interage na superfície adsorvente. Segundo Vivian et al. (2007) é importante considerar o fenômeno de histerese, o qual reflete a resistência de um produto à dessorção.

Devido ao grande uso do ametryn na cultura de cana-de-açúcar no Brasil, em solos com diferentes características físicas e químicas, sem conhecimento de suas interações com estes tipos de solos, tem-se observado sérios problemas de controle ineficiente das plantas daninhas, intoxicação de culturas e contaminação de águas superficiais e subterrâneas (Oliveira & Freitas, 2009; Carvalho et al., 2010). Neste trabalho objetivou-se quantificar a sorção e dessorção do ametryn em quatro solos brasileiros com diferentes características físico-químicas: Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), Latossolo Vermelho (LV) e Latossolo Amarelo (LA), com valores de pH natural e corrigido, visando gerar informações para desenvolver modelos matemáticos de predição do comportamento desse herbicida em solos brasileiros.

## 2.4. MATERIAL E MÉTODOS

Amostras dos solos foram coletadas nas profundidades de 0 a 20 cm, em diferentes locais, sem histórico de aplicação do ametryn, sendo um Latossolo Amarelo (LA) do município de Sooretama, ES, em área de cafezal abandonado; um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) do município de Viçosa, MG, em área de pastagem degradada; um Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh) do município de Viçosa, MG, em área de mata atlântica; e um Latossolo Vermelho (LV) do município de Três Marias, MG, em área de cultura de eucalipto. As características químicas e físicas dos solos estudados estão apresentadas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

**Tabela 1.** Resultados das análises químicas das amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), Latossolo Vermelho (LV) e Latossolo Amarelo (LA)

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

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997), onde SB = soma de bases; (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; (T) = capacidade de troca catiônica em pH 7; V = saturação por bases; m = Saturação por Al<sup>3+</sup>; MO = matéria orgânica.

**Tabela 2.** Resultados das análises físicas das amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), Latossolo Vermelho (LV) e Latossolo Amarelo (LA)

Solo	Areia	Areia Fina	Silte	Argila	Classe Textural
	Grossa				
----- dag kg <sup>-1</sup> -----					
LVA	15	12	4	69	Muito Argiloso
LVAh	23	13	5	59	Muito Argiloso
LV	36	36	1	27	Franco Argilo Arenoso
LA	60	19	1	20	Franco Arenoso

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

O pH dos solos foi corrigido a valores próximos de 6,0, com base em curvas de neutralização geradas para as diferentes matrizes. A partir desta etapa trabalhou-se com os solos nas seguintes condições: LVA pH 5,40, LVA pH 6,11, LVAh pH 4,8, LVAh pH 6,24, LV pH 5,00, LV pH 6,06 e LA pH 6,30.

A solução estoque do herbicida foi preparada a partir do padrão com 98,3% de pureza, solubilidade 200 mg L<sup>-1</sup> (22 °C), pK<sub>a</sub> 4,1 e log K<sub>ow</sub> de 2,63 (Rodrigues & Almeida, 2005), na concentração de 1.000 µg mL<sup>-1</sup> em acetonitrila sendo as soluções de trabalho preparadas em solução aquosa de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> a partir da diluição da solução estoque. A determinação do tempo necessário de equilíbrio da sorção do ametryn nos solos foi feita pelo método “*batch equilibrium*” (OECD, 2000), que consiste em adicionar 10,0 mL de uma solução de ametryn 10,0 mg L<sup>-1</sup>, preparada em CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup>, em tubos de polipropileno contendo amostras de 2,00 g de solo.

Estes tubos foram colocados sob agitação vertical em diferentes intervalos de tempo (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 8,0; 12; 16; 20 e 24 horas) à temperatura ambiente ( $25 \pm 2$  °C). Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 g, por sete minutos. Parte do sobrenadante foi filtrado em membrana PTFE de 0,45  $\mu\text{m}$  para “vials” de 1,5 mL, os quais foram submetidos à análise por cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE).

A avaliação da sorção do ametryn nos solos foi efetivada utilizando soluções de trabalho preparadas a partir da solução estoque nas concentrações de 0; 5; 10; 25; 50 e 100  $\text{mg L}^{-1}$  do herbicida em  $\text{CaCl}_2$  0,01  $\text{mol L}^{-1}$ . Adicionaram-se 10,0 mL dessas soluções em tubos de polipropileno contendo 2,00 g de solo, os quais foram colocados sob agitação vertical à temperatura ambiente pelo tempo de equilíbrio determinado. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 2.260 g por sete minutos. O sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  diretamente em “vials” de 1,5 mL de capacidade, para posterior análise cromatográfica.

Nos estudos de dessorção foram utilizados tubos do ensaio de sorção que continham 100,0  $\text{mg L}^{-1}$  de ametryn, os quais tiveram seu sobrenadante totalmente retirado. A estes tubos foram adicionados o mesmo volume de solução (10,0 mL) de  $\text{CaCl}_2$  0,01  $\text{mol L}^{-1}$ , isenta de herbicida. Os tubos foram fechados, agitados em misturador vórtex por 10 segundos e submetidos a agitação vertical por 12 horas, à temperatura ambiente de  $25 \pm 2$  °C. As etapas de retirada de 1,0 mL do sobrenadante, reposição do volume retirado, nova suspensão da mistura solo e solução e novo estabelecimento de equilíbrio sob agitação foram repetidas três vezes, 12, 24 e 36 horas, consecutivamente. O sobrenadante recolhido foi filtrado com membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  diretamente em “vials” de 1,5 mL e analisado por CLAE.

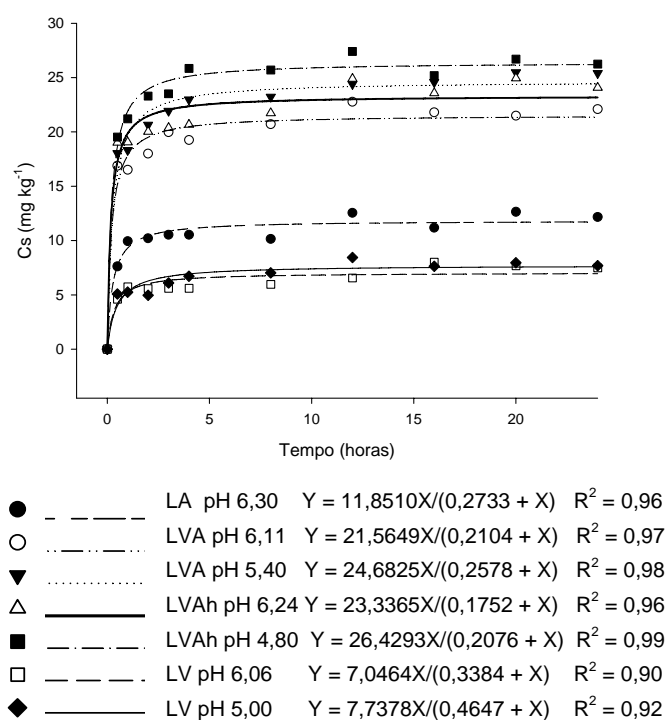
A determinação quantitativa do ametryn foi realizada utilizando-se um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência, modelo Shimadzu LC 20AT, detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A), coluna  $\text{C}_{18}$  de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 150 mm x 4,6 mm diâmetro interno). As condições cromatográficas de análise foram otimizadas a partir de trabalhos realizados por Andrade et al. (2010), as quais consistiram em: fase móvel composta por água e acetonitrila na proporção 70:30 (v/v), acidificada com 0,02% de ácido ortofosfórico; fluxo de 1,0  $\text{mL min}^{-1}$ ; volume de injeção de 20  $\mu\text{L}$ ; comprimento de onda de 245 nm; e tempo de retenção de aproximadamente 5,5 minutos. A quantificação foi realizada por meio da comparação das áreas obtidas nos cromatogramas em cada ensaio pelo método de calibração externa e a identificação, pelo tempo de retenção, através de um padrão analítico do ametryn.

A quantidade de herbicida sorvida ao solo ( $C_s$ ) foi calculada em  $\text{mg kg}^{-1}$  por diferença entre a quantidade presente em uma solução padrão, inicialmente, adicionada ao solo ( $C_p$ ) em  $\text{mg L}^{-1}$  e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio ( $C_e$ ) em  $\text{mg L}^{-1}$ . Na interpretação do processo sorbitivo utilizou-se a equação de Freundlich modificada.

Para determinar as concentrações de ametryn presentes nas soluções de dessorção em  $\text{mg L}^{-1}$  tomou-se como base a quantidade ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) do herbicida que permaneceu sorvida ao solo após cada passo de dessorção e calculou-se a diferença entre a concentração do herbicida no solo antes das etapas de dessorção e a concentração na solução analisada após cada intervalo avaliado. Em seguida, calculou-se a porcentagem de dessorção a cada nível de diluição. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e os dados obtidos submetidos a análise de regressão, sendo os coeficientes das equações testados pelo teste t a 5% de significância.

## 2.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

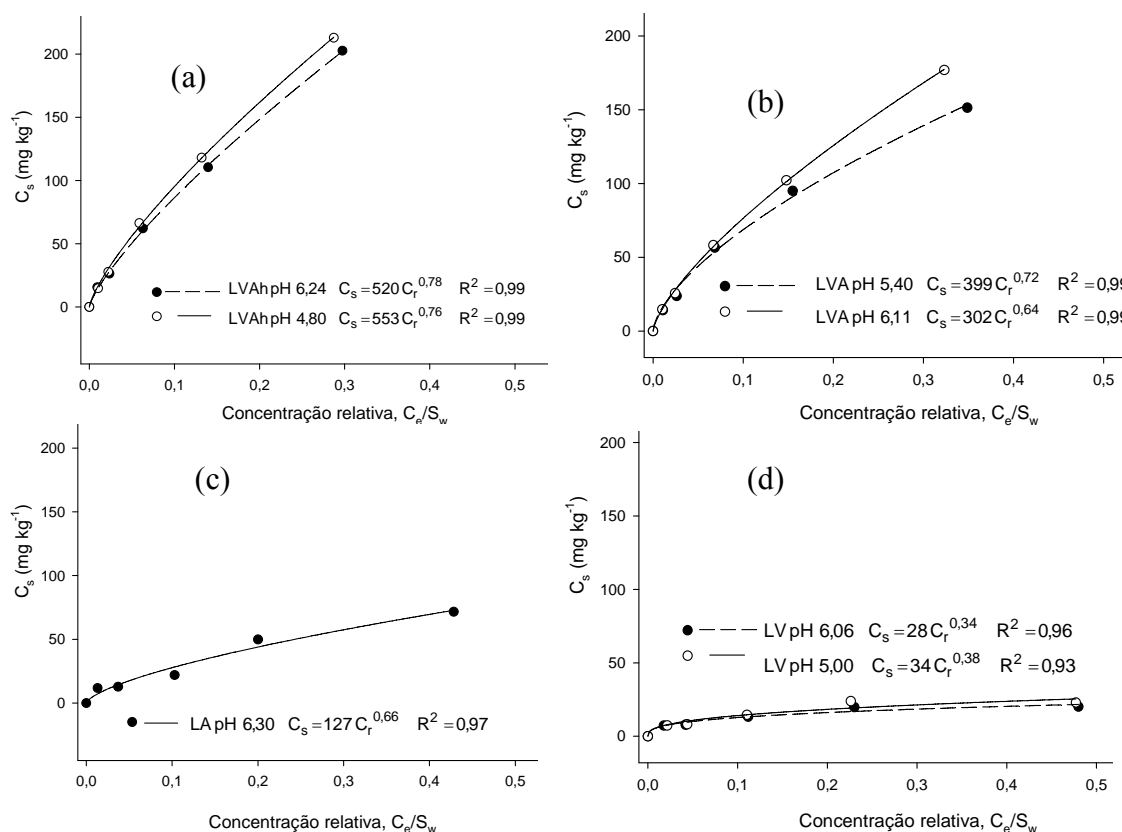
Em todos os solos avaliados observou-se que o tempo de equilíbrio das estimativas das curvas de cinética de adsorção do ametryn foi semelhante (Figura 1).



**Figura 1.** Estimativas das curvas de cinética de adsorção para ametryn em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), Latossolo Vermelho (LV) e Latossolo Amarelo (LA) com diferentes valores de pH.

Após 8 horas de agitação verificou-se que a concentração na solução em contato com o solo atingiu o equilíbrio, no entanto, optou-se por trabalhar com o tempo de 12 horas, visando garantir o estabelecimento deste equilíbrio em todos os solos estudados.

As estimativas das isothermas de Freundlich normalizadas da sorção de ametryn nos diferentes solos encontram-se na Figura 2.



**Figura 2.** Estimativas das isothermas de sorção do ametryn em (a) Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), (b) Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), (c) Latossolo Amarelo (LA) e (d) Latossolo Vermelho (LV) com diferentes valores de pH.

Na Tabela 3 observa-se que os coeficientes de determinação das equações variaram entre 0,93 e 0,99, evidenciando bom ajuste dos modelos aos dados.

**Tabela 3.** Parâmetros de Freundlich modificados para a sorção de ametryn em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), Latossolo Vermelho (LV) e Latossolo Amarelo (LA)

Coeficientes	Solos						
	LVA pH 5,40	LVA pH 6,11	LVAh pH 4,80	LVAh pH 6,24	LV pH 5,00	LV pH 6,06	LA pH 6,30
$K'_f$	399	302	553	520	34	28	127
1/n	0,72	0,64	0,76	0,78	0,34	0,38	0,66
$R^2$	0,99	0,99	0,99	0,99	0,93	0,96	0,97

O parâmetro ajustado 1/n apresentou valores menores que um, variando entre 0,34 e 0,78, o que caracteriza isotermas do tipo L, a qual possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa, havendo diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta (Falone & Vieira, 2004). Esta variação no valor do coeficiente 1/n indica que o processo de sorção do ametryn nos solos avaliados ocorre de forma não linear e com intensidade diferente para as diferentes matrizes estudadas, justificando o uso da equação de Freundlich modificada proposta por Carmo et al. (2000).

Os valores de  $K'_f$  refletem parcialmente a capacidade de movimento e persistência de um composto no ambiente. Considerando-se os valores obtidos (Tabela 3) pode-se inferir que a matriz de solo com maior sorção foi o LVAh pH 4,80, seguido por LVAh pH 6,24; LVA pH 5,40; LVA pH 6,11; LA pH 6,30; LV pH 5,00; e LV pH 6,06.

Os solos LVA e LVAh apresentaram maiores teores de matéria orgânica e argila, enquanto o LV e o LA os menores (Tabelas 1 e 2), o que explica a menor sorção obtida nestes últimos. Quanto ao LV, foram encontrados menores valores de  $K'_f$  associados a baixos valores de 1/n, evidenciando afastamento da linearidade das isotermas referentes a esse solo e reafirmando a baixa capacidade sorviva do mesmo.

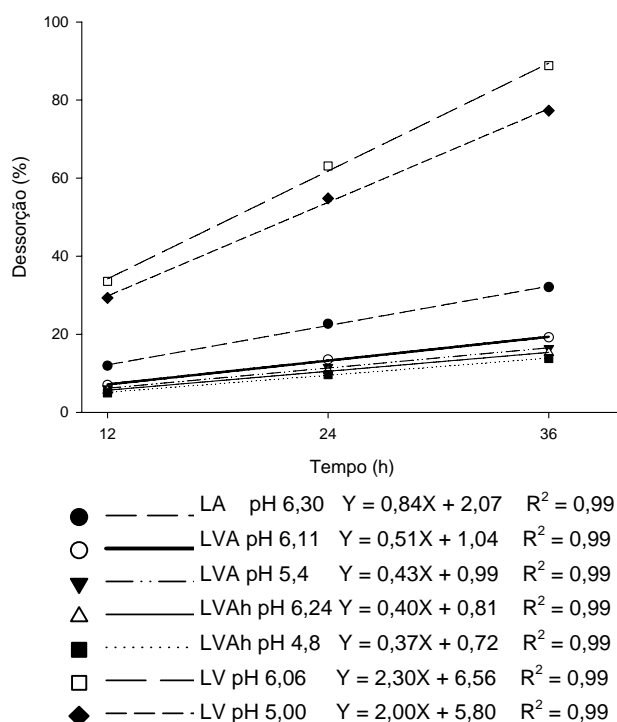
A matéria orgânica apresenta grande influência nos processos de sorção de herbicidas bases fracas em solos (Oliveira Jr. et al., 2001; Wauchope et al., 2002; Monquero et al., 2008). Em geral, quanto mais alto o teor de matéria orgânica, maior será a sorção do herbicida e, com isso, menor a lixiviação (Rossi et al., 2005).

Dick et al. (2010) estudando a influência da matéria orgânica na sorção de atrazine em solo reportam que, mesmo presente em quantidades relativamente pequenas, esse constituinte foi o principal sorvente, contribuindo com mais de 56% na

sorção. Estes resultados foram confirmados no presente trabalho quando se comparou a sorção do ametryn em diferentes solos, sendo observada relação positiva entre sorção e o teor de matéria orgânica no solo (Tabela 1). Resultados semelhantes em trabalhos com ametryn e atrazine foram relatados por Andrade et al. (2010), Abate et al. (2004) e Gomes et al. (2002).

Quando se comparou os valores da sorção do ametryn nos diferentes solos, com e sem correção de pH, observou-se valores inversos entre pH e sorção, ou seja o aumento no pH implicou em diminuição da sorção do herbicida no solo, evidenciando o risco de lixiviação do produto. Maior coeficiente de sorção foi observado no LVAh pH 4,80, cujo valor de pH se encontrava mais próximo ao pKa do herbicida (4,1). Isto pode ser explicado pelo fato de herbicidas bases fracas, como o ametryn, encontrarem-se predominantemente na forma protonada em solos com valores de pH abaixo de seu pKa (Oliveira Jr. et al., 2001). Quanto menor o pH da solução em relação ao pKa do ametryn, maior número de moléculas passarão a apresentar carga líquida positiva (Ferri et al., 2000), o que pode favorecer a sua sorção às partículas do solo.

As porcentagens acumuladas de dessorção a 12, 24 e 36 horas são apresentadas na Figura 3.



**Figura 3.** Porcentagens de dessorção de ametryn em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), Latossolo Vermelho (LV) e Latossolo Amarelo (LA) com diferentes valores de pH.

Observa-se que o processo de dessorção foi maior no LV com e sem correção de pH, o qual apresentou menor teor de matéria orgânica, o que favoreceu a liberação do herbicida sorvido. Os demais solos apresentaram baixas porcentagens de dessorção, evidenciando que o processo de dessorção é mais lento que o processo de sorção. A liberação pelo solo de apenas parte das moléculas anteriormente sorvidas caracteriza o fenômeno denominado histerese, ou seja, resistência à dessorção.

Vivian et al. (2007) e Andrade et al. (2010), estudando os processos de sorção e dessorção do ametryn em solos com características diferentes, observaram comportamento semelhante. Ao se comparar a dessorção nos solos com e sem correção de pH, verificou-se a influência desta característica do solo no processo dessorativo. Solos submetidos à correção de pH apresentaram porcentagens de dessorção maiores que quando avaliados em seu pH natural, indicando maiores riscos ambientais.

A equação de Freundlich modificada como proposta por Carmo et al. (2000), mostrou-se adequada na interpretação do processo de sorção, uma vez que forneceu informações coerentes com as de outros trabalhos realizados com herbicidas pertencentes ao mesmo grupo do ametryn (Gomes et al., 2002; Abate et al., 2004; Archangelo et al., 2005; Cao et al., 2008).

Concluiu-se que a variação na capacidade sortiva e dessorativa do ametryn observada nos solos avaliados está relacionada aos diferentes teores de matéria orgânica apresentados pelos mesmos. Os solos com maiores teores de matéria orgânica foram os que exibiram as menores porcentagens de dessorção, indicando a ocorrência de histerese. Além disso, a correção do pH pode alterar a capacidade sortiva do solo e portanto, os processos dependentes da retenção dos herbicidas no solo ou seja a degradação e a lixiviação dos herbicidas. Os resultados desse estudo evidenciaram o risco de contaminação ambiental por ametryn e reafirmaram a importância de monitorar o comportamento deste composto no ambiente.

## 2.6. LITERATURA CITADA

ABATE, G. et al. Influence of humic acid on adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine onto a clay-rich soil sample. **J. Agric. Food Chem.**, v. 52, p. 6747-6754, 2004.

ALBUQUERQUE, M. A. et al. Mineralização e sorção de atrazina em latossolo roxo sob cultivo convencional e plantio direto. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 25, p.179-188, 2001.

ANDRADE, S. R. B. et al. Sorção e dessorção do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 28, n. 1, p. 177-184, 2010.

ARCHANGELO, E. R. et al. Sorção, dessorção e potencial de lixiviação de atrazine em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v.4, n.1, p.14-27, 2005.

BOWMAN, B. T. Conversion of freundlich adsorption K values to the mole fraction format and the use of SY values to express relative adsorption of pesticides. **Soil Science Society of America Journal**, v. 46, n. 4, 1982.

CAO, J. et al. Effects of SOM, surfactant and pH on the sorption–desorption and mobility of prometryne in soils. **Chemosphere**. v. 70, p. 2127-2134, 2008.

CARMO, A. M. et al. Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials: application of unit equivalent Freundlich coefficients. **Environ. Sci. Technol.**, v. 34,p. 4363-4369, 2000.

CARVALHO, F. T. et al. Controle de dez espécies daninhas em cana-de-açúcar com o herbicida mesotrione em mistura com ametryn e metribuzin. **Planta Daninha**, v. 28, n. 3, p. 585-590, 2010.

CHIOU, C. T. et al. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions: Potential Sources of the Sorption Nonlinearity. **Environ. Sci. Technol.**, v. 34, p. 1254-1258, 2000.

DICK, D. P. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina. **Quim. Nova**, v. 33, n. 1, p. 14-19, 2010.

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.

FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em Argissolo Vermelho Amarelo. **Quim. Nova**, v. 27, n. 6, p. 849-854, 2004.

FARIAS, D. R. et al. Fósforo em solos representativos do estado da Paraíba. I – Isotermas de adsorção e medidas do fator capacidade de fósforo. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 33, p.623-632, 2009.

FERRI, M. V. W. et al. Atividade dos herbicidas flumetsulam e trifluralin em diferentes valores de pH e densidade do solo. **Ciência Rural**, v. 30, n. 1, p. 11-15, 2000.

FERRI, M. V. W. et al. Sorção do herbicida acetochlor em amostras de solo, ácidos húmicos e huminas de Argissolo submetido à semeadura direta e ao preparo convencional. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 29, p. 705-714, 2005.

GOMES J. et al. Sorção de atrazina em Cambissolo húmico do Rio Grande do Sul sob vegetação nativa. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 26, p. 521-528, 2002.

HERWIG, U. et al. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. **Appl. Clay Sci.**, v. 18, p. 201-222, 2001.

KLEINEIDAM, S. et al. Solubility-normalized combined adsorption-partitioning sorption isotherms for organic pollutants. **Environ. Sci. Technol.** v. 36, p. 4689-4697, 2002.

KOSKINEN, W. C. et al. Sorption-desorption of flucarbazone and propoxycarbazone and their benzenesulfonamide and triazolinone metabolites in two soils. **Pest Manag Sci.** v. 62, p. 598-602, 2006.

MONQUERO, P.A. et al. Lixiviação de clomazone + ametryn, diuron + hexazinone e isoxaflutole em dois tipos de solo. **Planta Daninha**, v. 26, n. 3, p. 685-691, 2008.

NGUYEN, T. et al. Sorption nonlinearity for organic contaminants with diesel soot: method development and isotherm interpretation. **Environ. Sci. Technol.** v. 38, p. 3595-3603, 2004.

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

OLIVEIRA, A. R.; FREITAS S. P. Palha de cana-de-açúcar associada ao herbicida trifloxysulfuron sodium + ametryn no controle de *Rottboellia exaltata*. **Bragantia**, v.68, n.1, p.187-194, 2009.

OLIVEIRA, V. S. et al. Sorção do inseticida tiametoxam em latossolos sob efeito de fosfato e vinhaça. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1432-1435, 2009.

OLIVEIRA Jr, R. S. et al. Sorption and leaching potential of herbicides on brazilian soils. **Weed Research**. v. 41, p. 97-110, 2001.

RAN, Y. et al. Importance of adsorption (hole-filling) mechanism for hydrophobic organic contaminants on an aquifer kerogen isolate. **Environ. Sci. Technol.** v. 38, p. 4340-4348, 2004.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 5.ed. Londrina, PR, 2005. 592 p.

ROSSI, C. V. S. et al. Mobilidade do sulfentrazone em Latossolo Vermelho e em chernossolo. **Planta Daninha**, v. 23, n. 4, p. 701-710, 2005.

SILVA, A. A. et al. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Ed.) **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 189-248.

TANG, Z. et al. Adsorption and desorption characteristics of monosulfuron in chinese soils. **Journal of Hazardous Materials**. v. 166, p. 1351–1356, 2009.

VIVIAN, R. et al. Adsorção e dessorção de trifloxysulfuron-sodium e ametryn em solos brasileiros. **Planta Daninha**, v. 25, n.1, p. 97-109, 2007.

WANG, G. et al. Sorption/desorption reversibility of phenanthrene in soils and carbonaceous materials. **Environ. Sci. Technol.** v. 41, p. 1186-1193, 2007.

WAUCHOPE, R. D. et al. Review: Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. **Pest Manag Sci**, v. 58, p. 419-445, 2002.

### 3. MOBILIDADE DO AMETRYN EM LATOSSOLOS BRASILEIROS

#### *Mobility of ametryn in Brazilian latosols*

#### 3.1. RESUMO

O conhecimento dos fatores que influenciam a lixiviação dos herbicidas no solo possibilita o uso seguro do produto do ponto de vista ambiental, além de serem fundamentais para que se façam recomendações tecnicamente corretas. Objetivou-se com este trabalho avaliar a lixiviação do ametryn em quatro solos brasileiros, com diferentes características físico-químicas, e comparar o método cromatográfico com o biológico em estudos de mobilidade desse herbicida. Os substratos avaliados foram: Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) pH 5,40 e pH 6,11, Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh) pH 4,8 e pH 6,24, Latossolo Vermelho (LV) pH 5,00 e pH 6,06 e Latossolo Amarelo (LA) pH 6,30 e 10 segmentos na coluna (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, 40-45 e 45-50 cm), mais uma testemunha de cada substrato sem aplicação do herbicida, com quatro repetições. Os substratos foram colocados em colunas devidamente preparadas, aplicando-se em seguida nos topos das mesmas o herbicida, simulando, posteriormente, uma chuva de 60 mm. Após a drenagem da água foram retiradas amostras de cada substrato nos segmentos das colunas, para análise dos teores de ametryn por cromatografia líquida de alta eficiência. Após esta etapa, foram semeadas ao longo da coluna sementes da espécie *Cucumis sativus* como bioindicadora da presença do ametryn. Concluiu-se que os teores de matéria orgânica e pH dos solos avaliados foram as características que mais interferiram na mobilidade do ametryn e que o ensaio biológico se mostrou eficiente como indicador da lixiviação desse herbicida nas colunas. Comprovou-se que o método biológico por bioensaios pode ser utilizado como método preliminar ou complementar ao método instrumental visando a confirmação de resultados e, ou, redução de custos e tempo das análises.

**Palavras-chave:** herbicida, impacto ambiental, características do solo, bioensaio, cromatografia a líquido.

### 3.2. ABSTRACT

The knowledge of the factors that influence herbicide leaching in the soil enables the safe use of the product regarding the environmental aspect as well as being fundamental to the making of the technically correct recommendations. The objective of this study was to evaluate the leaching of ametryn in four Brazilian soils with different physicochemical characteristics, and to compare the chromatographic method and the biological one in studies about the mobility of this herbicide. The substrates were: Red-Yellow Latosol (LVA) pH 5.40 and pH 6.11, Red-Yellow humic Latosol (LVAh) pH 4.8 and pH 6.24, Red Latosol (LV) and pH 5.00 pH 6.06 and Yellow Latosol (LA) pH 6.30 and 10 segments in the column (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35 - 40, 40-45 and 45-50 cm) and a control without herbicide application on each substrate, with four replications. The substrates were placed in columns properly prepared and later an application of the herbicide was made on the tops of the same ones and then a rainfall of 60 mm was simulated. After draining the water, samples were collected from each substrate in the segments of the columns, to the content of ametryn by liquid chromatography of high efficiency to be analyzed. After this stage, seeds of the species *Cucumis sativus* were planted along the column as a bioindicator of the presence of ametryn. It was concluded that the levels of organic matter and soil pH evaluated were the characteristics that most interfered with the mobility ametryn and that the biological assay proved to be effective as an indicator of the leaching of this herbicide in the columns. Therefore, the method for biological assays can be used as a preliminary method or as a complement to the instrumental method in order to confirm results and/or the reduction of costs and analysis time.

**Key Words:** herbicide, environmental impact, soil characteristics, bioassay, liquid chromatography.

### 3.3. INTRODUÇÃO

Com o aumento do uso de herbicidas tornaram-se mais freqüentes os casos de contaminação do solo e da água por alguns destes produtos causando sérios problemas ambientais. Para prevenir esses problemas são necessários conhecimentos das interações dos diferentes herbicidas com as características de cada solo que influenciarão a sorção, meia-vida e a lixiviação dessas moléculas.

O processo de lixiviação refere-se ao movimento descendente dos herbicidas na matriz do solo ou com a água do solo, sendo sua intensidade dependente das características físico-químicas do composto e das características de solo e clima (Inoue et al., 2003). Além dos fatores citados, a meia-vida do herbicida no ambiente é um dos fatores de grande relevância em estudos de lixiviação, sendo variável essencial nos modelos matemáticos para estimativas da lixiviação dos herbicidas no solo (Spadotto et al., 2001; Ferri & Vidal, 2003).

Dentre os herbicidas utilizados no Brasil se destaca o ametryn, que pertence à classe das triazinas e é utilizado em pré e pós emergência no controle de mono e dicotiledôneas de plantas daninhas em diversas culturas (Jacomini et al., 2009). Devido ao grande uso do ametryn na cultura da cana-de-açúcar, esse herbicida tem sido aplicado, repetidas vezes, em diferentes solos sem o conhecimento básico de suas interações com os mesmos. Isto tem levado ao uso incorreto do herbicida quanto às doses aplicadas tendo como consequência a contaminação do solo e das águas superficiais em regiões canavieiras (Queiroz & Lanças, 1997; Monquero et al., 2008; Jacomini et al., 2009).

Objetivou-se com este trabalho avaliar a lixiviação do ametryn em quatro latossolos brasileiros, com diferentes características físico-químicas e valores de pH natural e corrigido, e comparar o método cromatográfico com o biológico em estudos de mobilidade desse herbicida.

### 3.4. MATERIAL E MÉTODOS

As amostras dos solos foram coletadas nas profundidades de 0 a 20 cm, em diferentes áreas sem histórico de aplicação do ametryn, sendo: um Latossolo Amarelo (LA) do município de Sooretama, ES, em área de cafezal abandonado; Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) do município de Viçosa, MG, em área de pastagem degradada; um Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh) do município de Viçosa,

MG, em área de mata atlântica; um Latossolo Vermelho (LV) do município de Três Marias, MG, em área de cultura de eucalipto.

As características químicas e físicas dos solos estudados estão apresentadas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente. O pH dos solos foi corrigido a valores próximos de 6,0, com base em curvas de neutralização geradas para os diferentes solos. A partir desta etapa, trabalhou-se com os solos nas seguintes condições: LVA pH 5,40; LVA pH 6,11; LVAh pH 4,80; LVAh pH 6,24; LV pH 5,00; LV pH 6,06; e LA pH 6,30.

**Tabela 1** - Resultados das análises químicas das amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), Latossolo Vermelho (LV) e Latossolo Amarelo (LA)

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

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997), onde SB = soma de bases; (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; (T) = capacidade de troca catiônica em pH 7; V = saturação por bases; m = Saturação por Al<sup>3+</sup>; MO = matéria orgânica.

**Tabela 2** - Resultados das análises físicas das amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), Latossolo Vermelho (LV) e Latossolo Amarelo (LA)

Solo	Areia		Silte	Argila	Classe Textural
	Grossa	Fina			
----- dag kg <sup>-1</sup> -----					
LVA	15	12	4	69	Muito Argiloso
LVAh	23	13	5	59	Muito Argiloso
LV	36	36	1	27	Franco Argilo Arenoso
LA	60	19	1	20	Franco Arenoso

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

Na realização do trabalho foram utilizadas colunas de PVC preparadas de forma semelhante às de estudos realizados por autores como Inoue et al., 2007; D'Antonino et al., 2009; e Chopra et al., 2010. As colunas possuíam 10 cm de diâmetro por 50 cm de comprimento, marcadas e seccionadas a cada 5 cm. O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado, em esquema de parcelas subdivididas, com

quatro repetições, composto por 70 tratamentos que consistiram em sete solos e 10 segmentos (desenvolvimento das plantas indicadoras nos substratos das colunas nas profundidades de 0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, 40-45 e 45-50 cm). Em complementação, foi utilizada uma testemunha sem herbicida para cada solo.

Após o preparo das colunas e preenchimento com amostras dos solos, essas foram umedecidas e colocadas na posição vertical para drenagem do excesso de água. Posteriormente, pulverizou-se nos topos das mesmas o ametryn, na dose de 4,0 kg ha<sup>-1</sup>, sendo esta a dose máxima recomendada para o controle de plantas daninhas na cultura de cana-de-açúcar (BRASIL, 2005). Doze horas após a aplicação do herbicida fez-se a simulação de chuva de 60 mm, com intensidade de precipitação de 0,5 mm min<sup>-1</sup>. Decorridas 72 horas, as colunas foram abertas longitudinalmente e colocadas na posição horizontal. Na linha central da abertura lateral das colunas realizou-se a coleta das amostras, sendo que estas foram retiradas na parte central de cada seção de 5 cm e secadas ao ar, peneiradas em malha de 2,0 mm para posterior análise por cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE). Em seguida, procedeu-se o ensaio biológico, que consistiu em semear três sementes de pepino (*Cucumis sativus*) por segmento como planta indicadora da presença do ametryn.

A umidade do solo nas colunas durante a realização do ensaio foi mantida por meio de irrigações diárias, mantendo-se o solo próximo à capacidade de campo. A avaliação do índice de intoxicação das plantas indicadoras foi realizada aos 14 dias após a emergência (DAE), sendo atribuídas notas de 0 (ausência de intoxicação) a 100 (morte da planta) de acordo com escala da EWRC (1964) modificada.

A extração do herbicida das amostras do solo coletadas em cada segmento da coluna foi realizada utilizando-se a técnica de extração sólido-líquido com partição em baixa temperatura (ESL-PBT), de acordo com a metodologia proposta por Vieira et al. (2007) e Goulart et al. (2008), com adaptações de tempo, pH e composição da solução extratora otimizadas por De Paula (2007) e Andrade et al. (2010a). Para confirmação dos resultados obtidos por estes autores, foram realizados testes de extração e em seguida a quantificação dos extratos por CLAE. O processo consistiu em medir uma massa de 2,00 g de solo seco, previamente homogeneizado e quarteado, em frascos de vidro de tampa rosqueável com 22,0 mL de capacidade; adicionando a seguir 12,0 mL da mistura extratora, composta por 4,0 mL de água, 6,5 mL de acetonitrila e 1,5 mL de acetato de etila. Os frascos foram submetidos a agitação vertical durante 30 minutos. Posteriormente, as amostras foram deixadas por ± 12 horas em freezer à temperatura de

aproximadamente  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após este período, fez-se a filtração comum da fração não congelada, extrato orgânico e herbicida, para balão volumétrico de 10,0 mL. As frações que continham solo e água congelada foram descartadas. Após atingir a temperatura ambiente, as soluções filtradas foram transferidas para um balão de fundo redondo com 10,0 mL de capacidade, para evaporação dos solventes em evaporador rotatório, à temperatura de  $50 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após a evaporação, o balão de fundo redondo foi cuidadosamente lavado com três alíquotas de 0,50 mL de acetonitrila e o extrato final novamente filtrado em membrana de  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  e armazenado em “vials” de 1,5 mL de capacidade para posterior análise por CLAE.

A determinação do ametryn foi realizada utilizando-se um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência, modelo Shimadzu LC 20AT, detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A), coluna  $\text{C}_{18}$  de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 150 mm x 4,6 mm d.i.). A solução estoque do herbicida foi preparada a partir do padrão com 98,3% de pureza, na concentração de  $1.000\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$  em acetonitrila e as soluções de trabalho preparadas a partir desta.

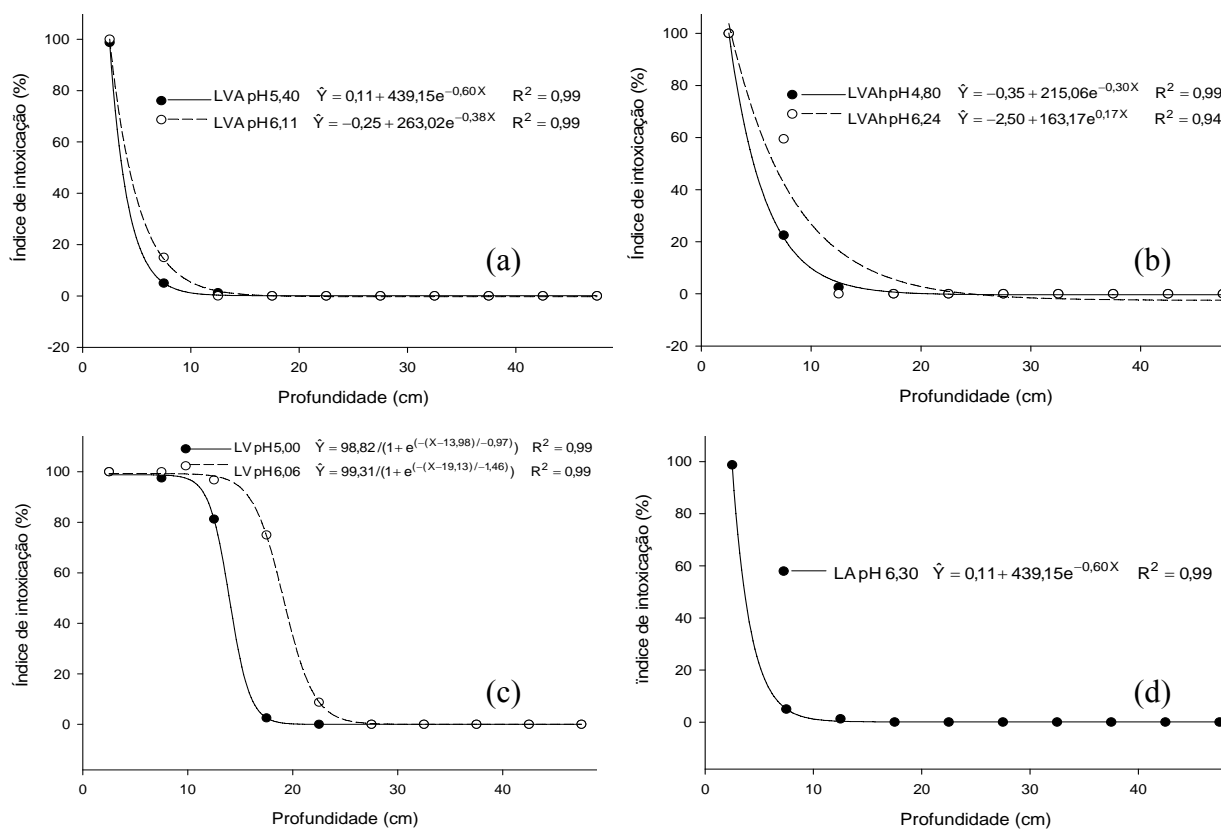
As condições cromatográficas para a análise foram fase móvel: água e acetonitrila na proporção 70:30 (v/v) respectivamente, acidificada com 0,02% de ácido fosfórico; fluxo:  $1,0\text{ mL min}^{-1}$ ; volume de injeção:  $20\text{ }\mu\text{L}$ ; temperatura da coluna:  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; comprimento de onda:  $245\text{ nm}$ ; e tempo de retenção de aproximadamente 5,5 minutos. As análises foram realizadas em triplicata.

A quantificação foi realizada pela comparação das áreas obtidas nos cromatogramas pelo método de calibração externa. Os dados obtidos foram submetidos a análise de regressão, sendo a escolha dos modelos baseada no fenômeno biológico e os coeficientes das equações testados pelo teste t a 5% de significância.

### **3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

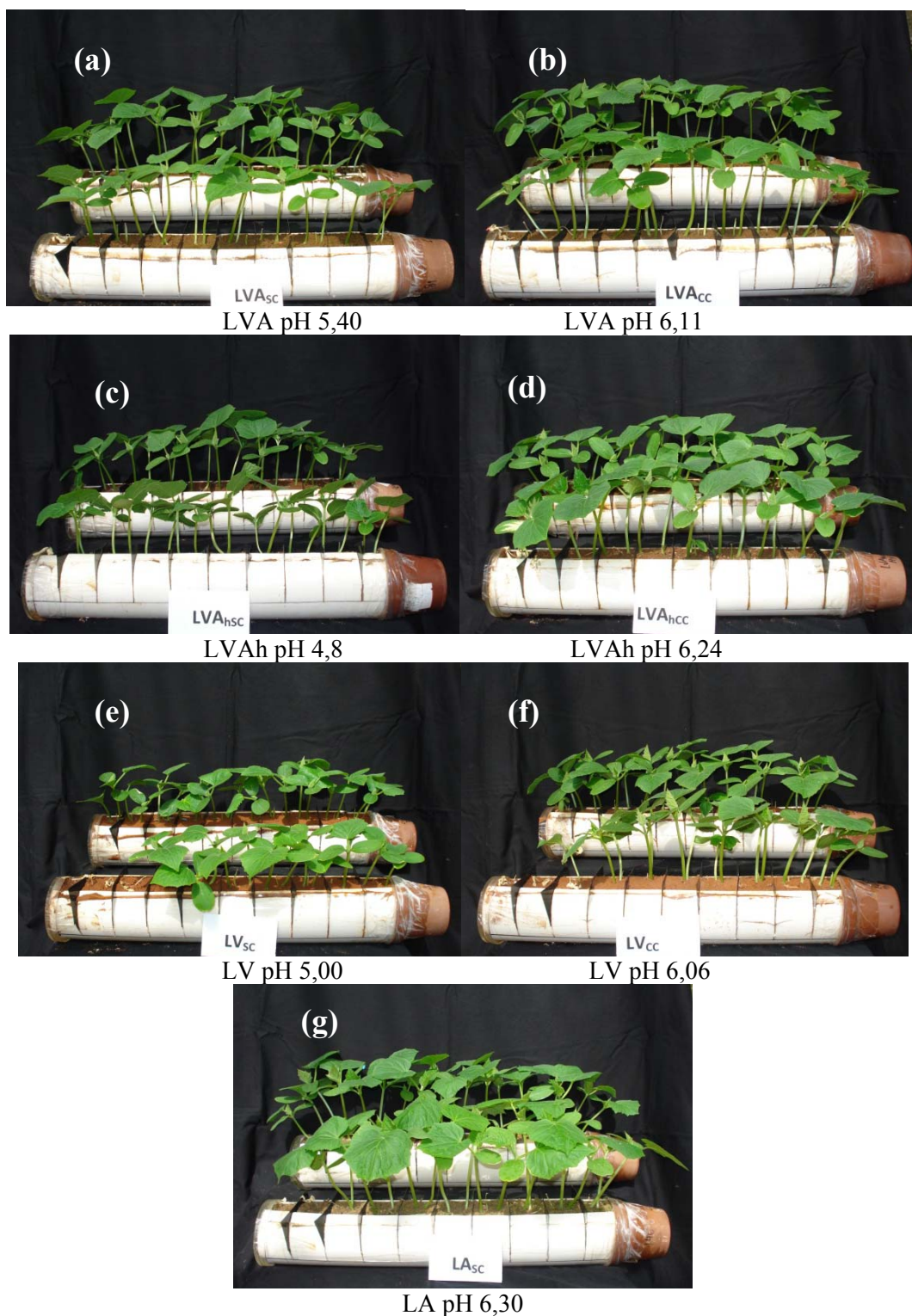
Na Figura 1 observam-se as porcentagens de intoxicação das plantas indicadoras obtidas por avaliação visual. Verifica-se que o ametryn causou a morte da planta indicadora na camada de 0 a 5 cm de profundidade em todos os solos. Na segunda profundidade (5 a 10 cm) ocorreu a morte das plantas nos solos LV pH 5,00, LV pH 6,06 e LA pH 6,30, sendo que sintomas menos intensos foram observados nos demais segmentos. Na terceira profundidade observou-se a morte e a intoxicação intensa nas

plantas indicadoras nos solos LV pH 5,00 e LV pH 6,06, respectivamente. Na camada de 20 a 25 cm foi observado baixa porcentagem de intoxicação somente no LV pH 6,06.



**Figura 1** - Intoxicação de plantas de pepino em diferentes profundidades nas colunas, após aplicação de ametryn e simulação de chuva de 60 mm, cultivadas em (a) Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), (b) Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), (c) Latossolo Vermelho (LV) e (d) Latossolo Amarelo (LA) com diferentes valores de pH.

Nos demais segmentos não foram observados danos causados pelo herbicida nas plantas de pepino, conforme ilustrado na Figura 2.



**Figura 2** - Sintomas de intoxicação em plantas de pepino cultivadas em solo em função das profundidades da coluna, preenchidas com amostras dos solos tratadas com ametryn e simulação de chuva de 60 mm. (a) Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) pH 5,40; (b) Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) pH 6,11; (c) Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh) pH 4,8; (d) Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh) pH 6,24; (e) Latossolo Vermelho (LV) pH 5,00; (f) Latossolo Vermelho (LV) pH 6,06 e (g) Latossolo Amarelo (LA) pH 6,30.

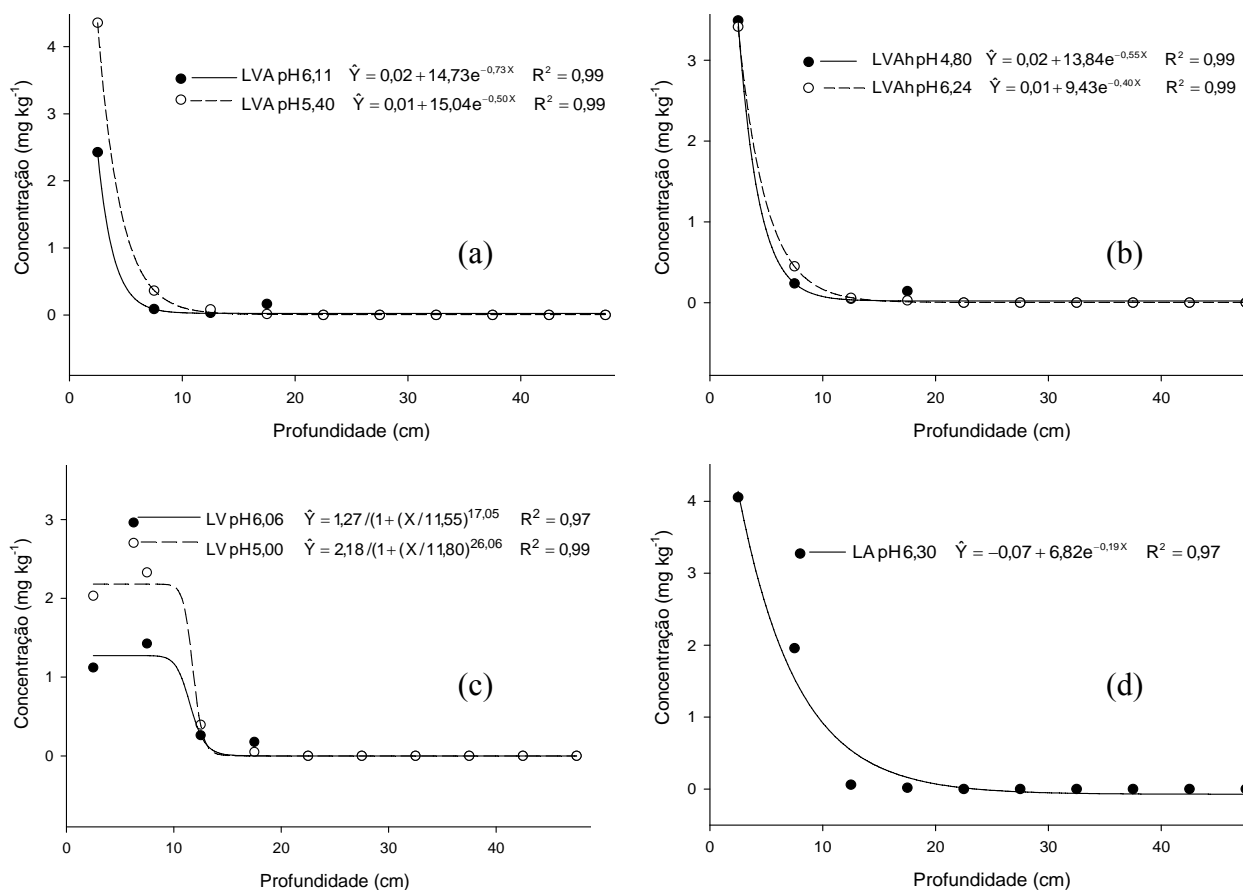
A maior lixiviação do ametryn no solo LV pH 6,06 pode ser atribuída ao seu menor teor de matéria orgânica e ao fato de que o aumento do pH do solo favoreceu a liberação do herbicida para a solução do solo (Andrade, 2010b). Menor intensidade de sintomas visuais foi observada nas plantas cultivadas no LVA, sendo o mesmo solo que apresentou menor mobilidade do ametryn. Esse solo possui o maior teor de argila e o segundo maior valor de CTC e teor de matéria orgânica. O solo com maior CTC e teor de matéria orgânica e, segundo maior teor de argila, o LVAh, apresentou a segunda menor mobilidade do ametryn. A fração húmica da matéria orgânica, em geral, apresenta maior relação com a sorção de herbicidas pelo solo. Porém, há especificidades dentre os componentes da fração humificada (Procópio et al., 2001). Dessa forma, a grande complexidade e variabilidade da matéria orgânica pode ter interferido na mobilidade do ametryn no LVAh, para o qual esperava-se menor mobilidade do produto, além de outros fatores que podem agir sobre os fenômenos adsorptivos, como as características mineralógicas (Monquero et al., 2010).

Comparando-se as concentrações do ametryn quantificadas nos diferentes solos com valores de pH próximos (Figura 3) observa-se relação inversa entre a mobilidade e os teores de matéria orgânica e argila. Em solos com maiores teores de matéria orgânica o ametryn se movimentou menos nas colunas, evidenciando a maior sorção do herbicida às matrizes LVA e LVAh. Em trabalhos com o ametryn tem-se evidenciado a importância da matéria orgânica em sua sorção no solo, a qual apresenta grande influência nas propriedades físico-químicas dos solos brasileiros (Vivian et al., 2007; Monquero et al., 2008). Segundo Rossi (2005), este é um fator importante, pois quanto mais alto o teor, maior será a sorção do herbicida, e com isso, menor a lixiviação.

Ao se comparar os solos com e sem correção de pH, verifica-se que o aumento do pH favoreceu a lixiviação do produto. Herbicidas bases fracas como o ametryn (pKa 4,1) podem atrair íons hidrogênio dependendo do pH da solução do solo, passando a apresentar uma carga líquida positiva (Ferri et al., 2000). Solos com valores de pH próximos ao pKa do ametryn e maiores teores de matéria orgânica tendem a maior sorção e conseqüentemente menor lixiviação do herbicida no perfil do solo. Este comportamento foi observado por diversos autores em estudos com herbicidas pertencentes ao mesmo grupo que o ametryn (Vivian et al., 2007; De Paula, 2007; Archangelo et al., 2005).

Quanto aos resultados observados pela análise cromatográfica (Figura 3) verificaram-se variações das concentrações do ametryn, em diferentes profundidades

das colunas de acordo com o tipo do solo avaliado; observando-se maior lixiviação nos solos LV e LA. Estes resultados confirmam os obtidos com o ensaio biológico (Figura 1), ou seja, na maioria dos segmentos onde se observou alta intoxicação das plantas indicadoras detectou-se concentrações do ametryn.



**Figura 3** - Concentrações de ametryn, em diferentes profundidades das colunas, nos solos (a) Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), (b) Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), (c) Latossolo Vermelho (LV) e (d) Latossolo Amarelo (LA) com diferentes valores de pH.

As maiores concentrações foram observadas nos intervalos onde ocorreu a morte das plantas indicadoras. O método biológico mostrou-se bastante sensível, sendo que, para o Latossolo Vermelho permitiu detectar a presença do herbicida em profundidades maiores do que as detectadas pela cromatografia. Este fato comprova a alta sensibilidade do método biológico para detectar a presença desse herbicida no solo, sendo possível a sua utilização em estudos preliminares de lixiviação do ametryn. Além disso, a associação do método instrumental ao biológico pode reduzir o custo do trabalho reduzindo o número de análises químicas a serem realizadas.

O método biológico permite detectar no solo baixas concentrações, sendo um processo muito mais simples e de menor custo (Melo et al., 2010), sem a necessidade de

aparelhos específicos e com menos riscos de danos ao ambiente; todavia não permite a quantificação dos resíduos. Os resultados obtidos neste trabalho corroboram os encontrados por Andrade et al. (2010a).

De outra forma, a técnica de cromatografia a líquido permite quantificar o teor do herbicida ao longo do perfil do solo, mostrando o deslocamento do mesmo nos diferentes segmentos (Figura 2). Observa-se na Figura 3 que nas colunas com o LV, a maior concentração do ametryn foi observada no segundo segmento (5-10 cm) em relação ao primeiro (0-5 cm). Este fato evidencia a percolação do composto no perfil do solo, o que pode resultar na redução da eficácia no controle de plantas daninhas que germinam em menores profundidades em razão da menor disponibilidade do herbicida.

Concluiu-se que os teores de matéria orgânica e pH dos solos avaliados interferem no processo de lixiviação do ametryn nos solos estudados e que o ensaio biológico é eficiente na avaliação do potencial de lixiviação deste herbicida em colunas de solo.

### 3.6. LITERATURA CITADA

ANDRADE, S. R. B. et al. Lixiviação do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo, com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 28, n. 3, p. 655-663, 2010a.

ANDRADE, S. R. B. et al. Sorção e Dessorção do Ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo com Diferentes Valores de pH. **Planta Daninha**, v. 28, n. 1, p. 177-184, 2010b.

ARCHANGELO, E. R. et al. Sorção, dessorção e potencial de lixiviação de atrazine em solos brasileiros. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v.4, n.1, p.14-27, 2005.

CHOPRA, I. et al. Evaluation of leaching behavior in sandy loam soil. **Environ Monit Assess**. v. 160, p. 123–126, 2010.

D'ANTONINO, L. et al. Lixiviação do Picloram em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 27, n. 3, p. 589-600, 2009.

DE PAULA, R. T. **Mobilidade de atrazine e ametryn em Latossolo Vermelho-Amarelo**. 2007. 105 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2007.

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.

EUROPEAN WEED RESEARCH COUNCIL – EWRC. Report of the 3<sup>rd</sup> and 4<sup>th</sup> 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. Persistência do herbicida Acetochlor em função de sistemas de preparo e cobertura com palha. **Ciência rural**, v. 33, n.3, p. 399-404, 2003.

FERRI, M. V. W. et al. Atividade dos herbicidas flumetsulam e trifluralin em diferentes valores de pH e densidade do solo. **Ciência Rural**, v. 30, n. 1, p. 11-15, 2000.

GOULART, S. M. et al. Low-temperature clean-up method for the determination of pyrethroids in milk using gas chromatography with electron capture detection. **Talanta**, v. 75, p. 1320-1323, 2008.

INOUE, M.H. et al. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do paraná. **Planta Daninha**, v.21, n.2, p.313-323, 2003.

INOUE, M.H. et al. Potencial de lixiviação de imazapic e isoxaflutole em colunas de solo. **Planta Daninha**, v. 25, n. 3, p. 547-555, 2007.

JACOMINI, A. E. et al. Determination of Ametryn in River Water, River Sediment and Bivalve Mussels by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 20, n. 1, p. 107-116, 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília: 2005. Disponível em: <[http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons)>. Acesso em: 14.02.2011.

MELO, C.A.D. et al. Lixiviação de sulfentrazone, isoxaflutole e oxyfluorfen no perfil de três solos. **Planta Daninha**, v. 28, n. 2, p. 385-392, 2010.

MONQUERO, P.A. et al. Lixiviação de clomazone + ametryn, diuron + hexazinone e isoxaflutole em dois tipos de solo. **Planta Daninha**, v. 26, n. 3, p. 685-691, 2008.

MONQUERO, P.A. et al. Lixiviação e persistência dos herbicidas sulfentrazone e imazapic. **Planta Daninha**, v. 28, n. 1, p. 185-195, 2010.

PROCÓPIO, S. O. et al. Sorção do herbicida atrazine em constituintes organominerais. **Planta Daninha**, v. 19, n. 3, p. 391-400, 2001.

PROCÓPIO, S. O. et al. Influência da matéria orgânica do solo na atividade de herbicidas. **Boletim Informativo – Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 2, p. 13-18, 2002.

QUEIROZ, M. E. C.; LANÇAS, F. M. HRGC study of sorption and desorption of Atrazine, Ametryn and Metolachlor on Brazilian soils. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 8, n. 1, p. 1-6, 1997.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 5.ed. Londrina, PR, 2005. 592 p.

ROSSI, C. V. S. et al. Mobilidade do sulfentrazone em Latossolo Vermelho e em chernossolo. **Planta Daninha**, v. 23, n. 4, p. 701-710, 2005.

SPADOTTO C. A. et al. Avaliação do potencial de lixiviação de pesticidas em Latossolo da região de Guaíra, SP. **Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, v. 11, p. 127-136, 2001.

VIEIRA, H. P. et al. Otimização e validação da técnica de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura (ELL-PBT) para piretróides em água e análise por CG. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 535-540, 2007.

VIVIAN, R. et al. Persistência e lixiviação de ametryn e trifloxysulfuron-sodium, em solo cultivado com cana-de açúcar. **Planta Daninha**, v. 25, n. 1, p. 111-124, 2007.

#### 4. AÇÃO DA *Eleusine coracana* NA REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM PICLORAM

##### Action of *Eleusine coracana* in the remediation of soils contaminated with picloram

#### 4.1. RESUMO

A evolução do método químico de controle das plantas daninhas tem sido fundamental para o cultivo de grandes áreas a custo de produção compatível com o mercado nacional e internacional. Atualmente, os herbicidas representam cerca de 45,0% de todos agrotóxicos consumidos. Estes compostos em sua grande maioria podem apresentar longa persistência no ambiente, contaminar o solo impedindo novos cultivos e, também as águas superficiais e subterrâneas, tendo como consequência sérios problemas ambientais. Neste trabalho avaliou-se a meia-vida do picloram em dois tipos de solos (Argissolo Vermelho-Amarelo - PVA e Latossolo Vermelho-Amarelo - LVA) de grande ocorrência no Brasil, cultivados ou não com *Eleusine coracana*. Para isso, os teores do picloram nos referidos solos, cultivados ou não com a espécie remediadora foram quantificados em intervalos de 14 dias após aplicação do herbicida, utilizando-se a técnica de cromatografia a líquido de alta eficiência, com detector UV-Vis a 254 nm. Concluiu-se que a persistência do picloram é dependente das características dos solos, e que a espécie *E. coracana* é eficiente na remediação de solos contaminados por esse herbicida. O cultivo da *E. coracana* reduziu em 56,6% e 49% o tempo em dias para se atingir a meia-vida do picloram no LVA e no PVA, respectivamente, em comparação aos solos sem cultivo. Estes resultados confirmaram e permitiram comprovar observações de outros pesquisadores que avaliaram a ação da *E. coracana* como planta fitorremediadora do picloram utilizando testes biológicos.

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

## 4.2. ABSTRACT

The evolution of the chemical method of weed control has been fundamental to the cultivation of large areas with cost of production compatible with national and international markets. Currently, approximately 45.0% of all pesticides used in agriculture are herbicides. These compounds mostly can present long persistence in the environment, contaminating soil preventing new crops and also the surface water and groundwater, and as a consequence of serious environmental problems. In this study was evaluated the half-life of picloram in two soil types (Red-Yellow Ultisol - PVA and Red-Yellow Latosol - LVA) largely occurring in Brazil, cultivated with or without *Eleusine coracana*. For this, the levels of picloram in these soils, cultivated or not with the specie remediating were quantified at intervals of 14 days after herbicide application, using the technique of high performance liquid chromatography, with UV-Vis detector at 254 nm. It was concluded that the persistence of picloram is dependent on soil characteristics, and that *E. coracana* is efficient in the remediation of soils contaminated by this herbicide. The cultivation of *Eleusine coracana* decreased by 56.6% and 49% the time in days to reach the half-life of picloram in LVA and PVA, respectively, compared to soils without cultivation. These results confirmed and allowed to quantify the observations of other researchers that work with biological tests in other studies.

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

### 4.3. INTRODUÇÃO

O Brasil, atualmente, é o maior consumidor mundial de agrotóxicos, sendo que os herbicidas representam cerca de 45% do consumo total (SINDAG, 2009). Em decorrência deste grande uso tem-se observado, nos últimos anos, grande preocupação com a contaminação de águas superficiais e subterrâneas por poluentes orgânicos (Celis et al., 2005). Alguns destes produtos podem contaminar o solo impedindo novos cultivos e também atingir as águas por escoamento superficial, além de processos de lixiviação causando problemas ambientais. A extensão desses processos é dependente da composição do solo, das características físico-químicas do contaminante e das condições climáticas (D'Antonino et al., 2009a; Santos et al., 2010). Para o uso seguro destes compostos, é necessário conhecer a duração da atividade, o processo de controle da persistência, a sua seletividade entre as culturas e plantas daninhas e possíveis efeitos secundários sobre microrganismos do solo (Vivian et al., 2006).

Nos últimos anos, tem-se buscado alternativas na despoluição de áreas contaminadas por compostos orgânicos, sendo que as estratégias propostas devem apresentar eficiência na remoção dos contaminantes, simplicidade na execução, ação em tempo adequado e menor custo (Pires et al., 2003a). Nesse contexto, a fitorremediação de áreas poluídas é interessante, do ponto de vista ambiental, devido à utilização de plantas específicas, visando amenizar ou até mesmo despoluir locais contaminados (Coutinho & Barbosa, 2007). O uso da fitorremediação baseia-se na seletividade, natural ou desenvolvida, que algumas espécies possuem a compostos ou mecanismos de ação de herbicidas. Tais propriedades são de ocorrência comum em espécies agrícolas e daninhas, tolerantes a determinados herbicidas (Pires et al., 2003b).

O conhecimento dos processos de descontaminação de solos utilizando espécies vegetais é importante, uma vez que os herbicidas são muito utilizados no controle químico das plantas daninhas em culturas de grande importância econômica, apresentando riscos de contaminação do solo e da água. Além disso, grande parte dos herbicidas apresenta efeito residual longo, o que pode vir a causar intoxicação em culturas sensíveis plantadas após a utilização desses produtos (Santos et al., 2004).

Diversos estudos, com resultados promissores, vêm sendo desenvolvidos visando avaliar a eficácia de plantas na remoção de herbicidas do solo (Procópio et al., 2009; Pires et al., 2008; Belo et al., 2007).

Um dos herbicidas de maior uso em pastagens, no Brasil, é o picloram (ácido 4-amino-3,5,6-tricloro-2-piridinacarboxílico), utilizado normalmente, em pós-emergência

das plantas daninhas. Este herbicida é utilizado visando o controle de plantas dicotiledôneas arbustivas ou arbóreas infestantes de pastagens (Rodrigues & Almeida, 2005).

Em valores de pH comuns em solos tropicais utilizados na agricultura, 4,0 a 6,5 ( $\text{pH} > \text{pKa}$ ), o picloram se comporta predominantemente como um herbicida ácido ( $\text{pKa}$  2,3) e a maioria de suas moléculas se encontram na forma aniônica, sendo repelidas por cargas negativas que estejam presentes nos solos (Oliveira Jr. et al., 2001). Por este motivo, os herbicidas ácidos são, normalmente, menos sorvidos aos colóides do solo do que os herbicidas neutros ou básicos (Regitano et al., 2001).

O picloram apresenta, em relação a outros herbicidas registrados no Brasil, um dos maiores períodos de atividade residual em solos (Santos et al., 2006). Isto impede a curto e médio prazo o cultivo de determinadas espécies não tolerantes, em áreas onde o composto tenha sido aplicado. Além disso, o maior tempo de permanência e a lixiviação do herbicida no solo implicam em maior risco de contaminação do lençol freático (Bovey & Richardson, 1991; Gomes et al., 2002; Inoue et al., 2003).

Dentre as diversas espécies vegetais cultivadas no Brasil, estudos recentes demonstraram alta tolerância da espécie capim-pé-de-galinha-gigante (*Eleusine coracana*) ao herbicida picloram (Assis et al., 2010; Procópio et al., 2008; Carmo et al., 2008a).

De posse dessas informações, objetivou-se com este trabalho quantificar, por meio da técnica cromatográfica, a capacidade da espécie *E. coracana* em reduzir a persistência do picloram em dois tipos de solo largamente cultivados com pastagens e culturas no Brasil contaminados com esse herbicida.

#### **4.4. MATERIAL E MÉTODOS**

Para realização deste trabalho, foram utilizados vasos de 3,0 litros de capacidade, preenchidos com amostras dos solos Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA). Os solos foram coletados na profundidade de 0-20 cm em área sem histórico de aplicação de herbicidas e as amostras peneiradas em malha de 4,0 mm. As características químicas e físicas das matrizes estão apresentadas nas Tabelas 1 e 2.

**Tabela 1.** Características químicas das amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) avaliados neste trabalho

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

Análises realizadas no Laboratório de Análises de Solo Viçosa, segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (1997), onde SB = soma de bases; (t) = capacidade de troca catiônica efetiva; (T) = capacidade de troca catiônica em pH 7; V = saturação por bases; m = Saturação por Al<sup>3+</sup>; MO = matéria orgânica.

**Tabela 2.** Características físicas das amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) avaliados neste trabalho

Solos	Argila	Silte	Areia	Classificação Textural
LVA	61	9	30	Muito Argilosa
PVA	43	24	33	Argila

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

Antes do preenchimento dos vasos estes foram revestidos internamente com filme de polietileno de forma a não haver perdas por percolação do herbicida. Os solos foram adubados com N-P-K (4-14-8), sendo utilizados 1,25 kg e 2,50 kg dessa fórmula para 100 dm<sup>3</sup> de PVA e LVA, respectivamente. Essas quantidades foram calculadas com base nas análises dos solos, visando uniformizar a disponibilidade de nutrientes às plantas. Após isso, os vasos foram preenchidos com 2,80 kg dos substratos, sendo estes umedecidos até próximo à capacidade de campo, fazendo-se a seguir, a semeadura, ou não, da *E. coracana* (10 sementes por vaso). Aos sete dias após a semeadura quando já havia ocorrido a emergência da *E. coracana*, aplicou-se o picloram na dose equivalente a 1.920 g ha<sup>-1</sup> nos vasos, com e sem o cultivo da planta, utilizando-se um pulverizador de precisão equipado com dois bicos XR 110.02, espaçados de 0,5 m, mantidos a pressão de 30 lb pol<sup>-2</sup>, e volume de calda de 200 L ha<sup>-1</sup>. Durante o tempo de condução do experimento, os vasos foram mantidos em casa de vegetação, sendo irrigados regularmente, visando manter o solo úmido para o crescimento e desenvolvimento das plantas.

Após 24 horas da aplicação do herbicida, realizaram-se as primeiras coletas de amostras dos substratos dos vasos, para determinação da concentração inicial de picloram, sendo que as coletas se repetiram em intervalos de 14 dias. Em cada uma dessas coletas retirou-se todo o solo contido em dois vasos com o cultivo do capim-pé-

de-galinha-gigante e em dois sem a espécie. As amostras foram peneiradas em malha de 2,0 mm e secadas ao ar até obtenção de massa constante. Foram realizadas ao todo 15 coletas com a mesma metodologia, correspondendo a um período de 196 dias de avaliação dos teores de picloram nos solos.

A extração do picloram foi realizada utilizando a técnica de extração sólido-líquido proposta por Cheng (1969), adaptada, otimizada e validada por Assis (2009), que consistiu em medir uma massa de 2,00 g de solo, seco ao ar e peneirado em malha de 2,0 mm, em tubos plásticos de fundo cônico e tampa rosqueável, adicionou-se 20,0 mL de solução extratora KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, agitou-se o frasco em agitador vortex por 10 segundos para a formação da suspensão e ajustou-se o pH desta para 7,0, com solução KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Em seguida, submeteu-se o sistema a agitação vertical por 60 minutos e ao final o mesmo foi deixado em repouso por 10 minutos. Posteriormente, submeteram-se os frascos à centrifugação por 10 minutos a 2.260 g, para a decantação das partículas e limpeza do extrato. Após estas etapas, 1,5 mL do sobrenadante foram retirado e filtrado em membrana de 0,45 µm de poro em vidros “vials” e analisados por cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

A determinação do herbicida foi realizada utilizando-se um sistema de cromatografia a líquido de alta eficiência, modelo Shimadzu LC 20AT, detector UV-Vis (Shimadzu SPD 20A), coluna de aço inox (Shimadzu VP- ODS Shim-pack 150 mm x 4,6 mm d.i.). As condições cromatográficas para a análise foram: fase móvel composta por solução aquosa de ácido acético a 4% e acetonitrila na proporção 85:15 (v/v), respectivamente; fluxo de 1,2 mL min<sup>-1</sup>; volume de injeção de 50 µL; comprimento de onda de 254 nm; e tempo de retenção de aproximadamente 8 minutos.

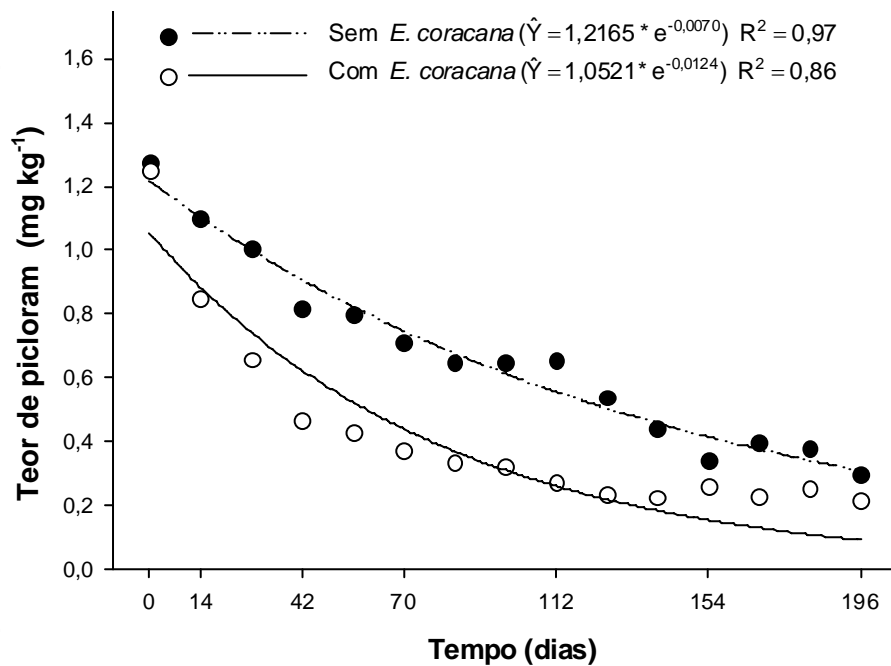
Os dados obtidos foram submetidos à análise de regressão, sendo a escolha dos modelos baseada no fenômeno biológico e nos coeficientes das equações testados pelo teste t a 5% de significância.

A meia-vida ( $t_{1/2}$ ), que corresponde ao tempo, em dias, necessário para que um composto químico tenha sua concentração diminuída pela metade foi determinada com base na equação exponencial de primeira ordem ajustada aos dados,  $C=C_0.e^{-kt}$ , onde C é a concentração após tempo t e C<sub>0</sub> a concentração inicial do herbicida. Esta equação admite que a taxa de degradação é reduzida linearmente com o decréscimo da concentração, e, por análise de regressão linear, pode-se estimar a  $t_{1/2}$ . Essa equação pode ainda ser simplificada assumindo que, quando C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub> for igual a 2, o ln será igual a

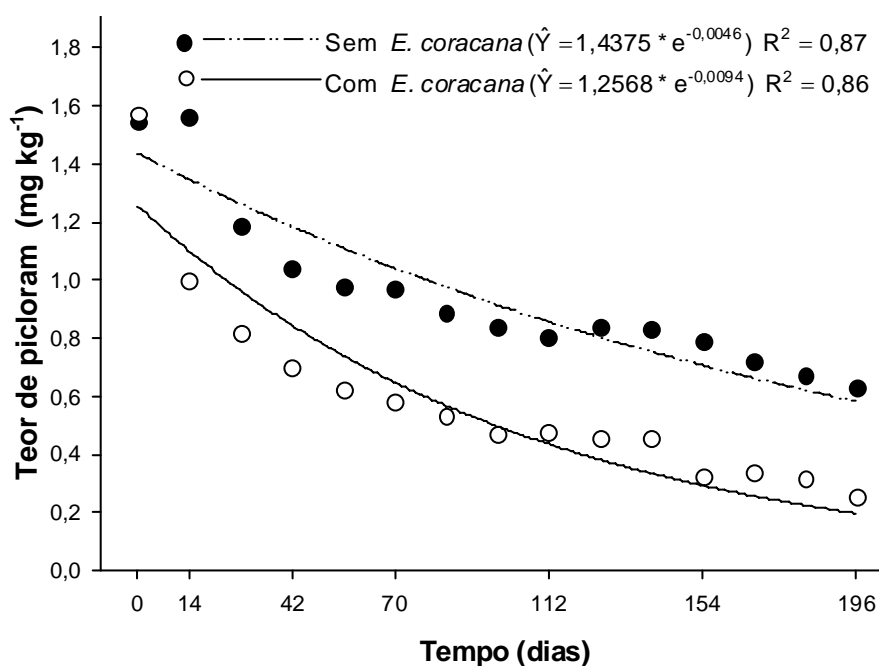
0,693 e a equação de determinação da meia-vida pode ser reescrita como  $t_{1/2} = 0,693/k$  (Silva et al., 2007). Dessa forma, o tempo de meia-vida calculado será independente da concentração inicial do composto.

#### 4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

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



**Figura 1.** Teores de picloram no Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), com e sem o cultivo de *E. corocana*, em função do tempo em dias após a aplicação do herbicida.



**Figura 2.** Teores de picloram no Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA), com e sem o cultivo de *E. coracana*, em função do tempo em dias após a aplicação do herbicida.

É possível observar que nos solos cultivados com *E. coracana*, os teores de picloram foram inferiores aos dos solos não cultivados, evidenciando a capacidade desta espécie em fitorremediar o herbicida. Resultados semelhantes foram observados por Procópio et al. (2008). Estes autores observaram a capacidade de remediação por esta mesma espécie utilizando a técnica de bioensaios.

Na Tabela 3 observam-se os valores de meia-vida do picloram nas diferentes condições avaliadas.

**Tabela 3.** Meia-vidas ( $T_{1/2}$ ) do picloram em Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) com e sem cultivo de *E. coracana*.

Solo	Cultivo de <i>E. coracana</i>	$T_{1/2}$ picloram (dias)
LVA	Sem cultivo	99
LVA	Com cultivo	56
PVA	Sem cultivo	151
PVA	Com cultivo	74

Verificou-se que a *E. coracana* reduziu em 56,6% e 49% o tempo em dias para se atingir a meia-vida do picloram no LVA e PVA respectivamente, em comparação com os solos sem cultivo, confirmando o potencial fitorremediador da espécie.

Os valores obtidos das meia-vidas dos solos sem cultivo estão de acordo com a literatura, que relata longa e variável persistência do picloram, com meia-vida de 20 a

300 dias, dependendo do tipo de solo e condições ambientais (Rodrigues e Almeida, 2005; Pang et al., 2000; Close et al., 1998). Santos et al. (2006) encontraram resíduos de picloram no solo até 360 dias após a aplicação e D'Antonino et al. (2009a) até 150 dias após aplicação dos tratamentos, em condições de elevada precipitação pluvial. Todavia, estes estudos foram realizados por meio de testes biológicos que indicam a presença, ou não, do herbicida no solo, mas não permitem a quantificação dos teores do herbicida no solo.

Diversos trabalhos relatam a influência de características do solo como teor de matéria orgânica e pH na sorção do picloram em solos. Assis (2009) e D'Antonino et al. (2009b) observaram que o picloram apresenta alta sorção e baixa mobilidade em solos com menores valores de pH e maiores teores de matéria orgânica. No entanto, no presente trabalho, o tempo de meia-vida foi maior no PVA em relação ao LVA. Estes solos apresentaram teores de matéria orgânica muito próximos e valores de pH 4,6 e 5,6 no LVA e PVA, respectivamente (Tabela 1). Os solos foram classificados como de textura muito argilosa (LVA) e argilosa (PVA) (Tabela 2).

A diferença nos valores de meia-vidas pode ser atribuída ao fato de que o fenômeno de degradação de herbicidas em solos é complexo, devido à interferência de fatores como o teor e composição da matéria orgânica, o clima, os minerais do solo e a população microbiana do solo. Esta pode se multiplicar e possuir maior capacidade de degradar o picloram em diferentes condições de pH do solo (Naik et al., 1972). Esses fatores atuam geralmente juntos, podendo, entretanto, predominar um sobre o outro e proporcionam a formação da diversidade de características que influenciarão o comportamento dos compostos no solo (Silva et al., 2007). A degradação do picloram ocorre mais rapidamente em temperaturas elevadas, condição comum em regiões tropicais, o que pode favorecer ou não a atividade biológica do herbicida, podendo aumentar a população dos microrganismos do solo. Tal fato pode aumentar a degradação do composto pela microbiota do solo. Além disso, processos como fotodecomposição (Teixeira & Canela, 2007) e volatilização do composto também devem ser considerados (Ismail & Kalithasan, 1999).

Carmo et al. (2008b) verificaram que um período de cultivo prévio de *E. coracana* por no mínimo 60 dias reduziu a quantidade de picloram livre no solo e que tempos de permanência superiores não resultaram em aumento da descontaminação na mesma proporção. Estes resultados estão, em parte, de acordo com o observado nas Figuras 1 e 2, onde se verificou tendência à estabilização dos teores de picloram ao

longo do tempo, evidenciando que a fitorremediação torna-se menos eficiente após longo período de cultivo. Todavia, vale ressaltar que a alta atividade remediadora da *E. coracana*, estando o picloram disponível na solução do solo, é extremamente importante do ponto de vista ambiental. Nesta condição, o herbicida estará sujeito à percolação no perfil do solo, e, portanto, com alto potencial de contaminação de águas subterrâneas. Quando a concentração do herbicida for muito reduzida no solo, a maior parte desse produto ficará retido aos colóides e, portanto, a sua lixiviação e os seus efeitos biológicos serão menos significativos. Estes fatos confirmam a importância da *E. coracana* como remediadora de solos contaminados por picloram, o que favorece a liberação mais rápida da área contaminada a novo cultivo de espécies sensíveis ao herbicida e a diminuição do risco de contaminação ambiental.

Concluiu-se que os valores da meia-vida do picloram nos solos LVA e PVA são distintos para uma mesma condição climática, o que pode ser ainda mais diferente em condições de campo. A espécie *E. coracana* apresentou eficiência em acelerar a descontaminação de solos tratados com esse herbicida evidenciando o potencial de uso da mesma em programas de fitorremediação de áreas contaminadas por picloram e redução do risco de impacto ambiental.

#### 4.6. LITERATURA CITADA

ASSIS, R. L. et al. Fitorremediação de solo contaminado com o herbicida picloram por plantas de capim pé de galinha gigante. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 14, n. 11, p. 1130–1135, 2010.

ASSIS, E. C. **Otimização e validação da técnica ESL para determinação da sorção, dessorção e lixiviação do picloram em solos brasileiros**. 2009. 93f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

BELO A. F., et al. Fitorremediação de solo adubado com composto orgânico e contaminado com trifloxysulfuron-sodium. **Planta Daninha**, v. 25, n. 2, p. 251-258, 2007.

BOVEY, R.W. e RICHARDSON, C.W. Dissipation of clopyralid and picloram in soil and seep flow in the blacklands of Texas. **J. Environ. Qual.**, v. 20, p. 528-531, 1991.

CARMO, M. L., et al. Seleção de plantas para fitorremediação de solos contaminados com picloram. **Planta Daninha**, v. 26, n. 2, p. 301-313, 2008a.

CARMO, M. L., et al. Influência do período de cultivo do capim-pé-de-galinha-gigante (*Eleusine coracana*) na fitorremediação de solo contaminado com picloram. **Planta Daninha**, v. 26, n. 2, p. 601-609, 2008b.

CELIS R., et al. Sorption and leaching behaviour of polar aromatic acids in agricultural soils by batch and column leaching tests. **European Journal of Soil Science**. v. 56, p. 287-297, 2005.

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

CLOSE M. E., et al. Leaching of picloram, atrazine and simazine through two New Zealand soils. **Geoderma**. v. 84, p. 45-63, 1998.

COUTINHO, H. D.; BARBOSA, A. R. Fitorremediação: Considerações Gerais e Características de Utilização. **Silva Lusitana**, v. 15, n. 1, p. 103 - 117, 2007.

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

D'ANTONINO, L. et al. Lixiviação do picloram em Argissolo-Vermelho Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, v. 27, n. 3, p. 589-600, 2009b.

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.

GOMES J. et al. Sorção de atrazina em Cambissolo húmico do Rio Grande do Sul sob vegetação nativa. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 26, p. 521-528, 2002.

INOUE, M.H. et al. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do paraná. **Planta Daninha**, v.21, n.2, p.313-323, 2003.

ISMAIL, B. S.; KALITHASAN K. Bioactivity, persistence and mobility of picloram in Selangor and Serdang soil series. **Pertanika J. Trop. Agric. Sci**, v. 22, n.1, p. 53-61, 1999.

NAIK ET AL., 1972, Microbial degradation and phytotoxicity of picloram and other substituted pyridines. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 4, n. 3, p. 313-323, 1972.

OLIVEIRA Jr, R. S. et al. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils **Weed Research**. v. 41, p. 97-110, 2001.

PANG L. et al. Simulation of picloram, atrazine, and simazine leaching through two New Zealand soils and into groundwater using HYDRUS-2D. **Journal of Contaminant Hydrology**. v. 44 p. 19-46, 2000.

PIRES F.R. et al. Avaliação da fitorremediação de tebuthiuron utilizando *Crotalaria juncea* como planta indicadora. **Rev. Ciên. Agron.**, v. 39, n. 2, p. 245-250, 2008.

PIRES F.R. et al. Seleção de plantas com potencial para fitorremediação de tebuthiuron. **Planta Daninha**, v. 21, n. 3, p. 451-458, 2003a.

PIRES F.R. et al. Fitorremediação de solos contaminados com herbicidas. **Planta Daninha**, v. 21, n. 2, p. 335-341, 2003b.

PROCÓPIO, S.O. et al. Efeito da densidade populacional de *Panicum maximum* (cultivar Tanzânia) na fitorremediação de solo contaminado com o herbicida picloram. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 30, n. 2, p. 295-304, 2009.

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

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

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

SANTOS, L. B. O. Determination of picloram in waters by sequential injection chromatography with UV detection. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 21, n.8, 2010.

SANTOS, M.V. et al. Eficácia e persistência no solo de herbicidas utilizados em pastagem. **Planta Daninha**, v. 24, n. 2, p. 391-398, 2006.

SANTOS, J. B. et al. Fitorremediação do herbicida trifloxysulfuron sodium. **Planta Daninha**, v. 22, n. 2, p. 323-330, 2004.

SILVA, A. A. et al. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Ed.) **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 189-248.

SINDAG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola, Dados 2009. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br>>. Acesso em: 24.12.2010.

Teixeira, S.C.G.; Canela, M.C. Degradação do pesticida Padron<sup>®</sup> por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. **Quím. Nova**, v. 30, n. 8, p. 1830-1834, 2007.

VIVIAN, R. et al. Persistência de sulfentrazone em Argissolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta daninha**, v. 24, n.4, p. 741-750, 2006.

## 5. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Neste trabalho avaliaram-se os processos de sorção, dessorção e lixiviação do ametryn em quatro solos brasileiros: Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA), Latossolo Vermelho-Amarelo húmico (LVAh), com diferentes valores de pH. Avaliou-se também a meia-vida do picloram em dois solos com e sem o cultivo de uma planta remediadora (*Eleusine coracana*). Alguns dos resultados obtidos pelo método instrumental foram validados por testes biológicos. Tais resultados permitiram melhor compreensão do comportamento do ametryn nas matrizes avaliadas.

Concluiu-se que as características mais importantes dos solos que afetaram a sorção, dessorção e lixiviação do ametryn foram teor de matéria orgânica e pH. Solos com maiores teores de matéria orgânica e valores de pH mais próximos ao pKa do herbicida, foram os que apresentaram maiores taxas de sorção, menor mobilidade, além das menores porcentagens de dessorção, indicando a ocorrência de histerese. O método biológico (bioensaios) para detecção da presença do ametryn no solo mostrou-se eficiente, podendo ser utilizado como método preliminar ou complementar ao método instrumental na confirmação de resultados e, ou, redução de custos e tempo das análises.

A espécie *E. coracana* mostrou-se eficiente em remediar solos contaminados com picloram. Em condições normais, a meia-vida desse herbicida em Argissolo Vermelho-Amarelo e em Latossolo Vermelho-Amarelo foi de 99 e 151 dias, respectivamente. O simples cultivo da *E. coracana* reduziu em 56,6% e 49% o tempo em dias para se atingir a meia-vida do picloram nos referidos solos em comparação com os solos sem cultivo.

Os resultados dessa pesquisa reafirmam a necessidade de estudos sobre o comportamento de herbicidas em condições de solo e clima do Brasil. Estes estudos serão fundamentais para o desenvolvimento de técnicas seguras nas condições tropicais, que poderão ser baseadas em modelos matemáticos, para se reduzir os riscos de elevado impacto ambiental pelo uso dos herbicidas e também para definir estratégias eficientes na descontaminação de áreas contaminadas por agrotóxicos.

## 6. ANEXOS

### 6.1. INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES SOBRE A ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO AMETRYN

#### 6.1.1. FÓRMULA ESTRUTURAL DO AMETRYN

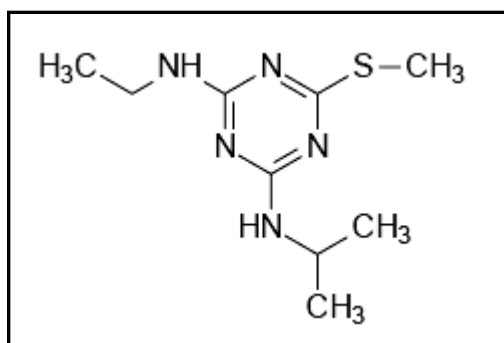


Figura 1. Fórmula estrutural do ametryn.

#### 6.1.2. CROMATOGRAMA E CURVA ANALÍTICA DO AMETRYN PREPARADA EM ACETONITRILA

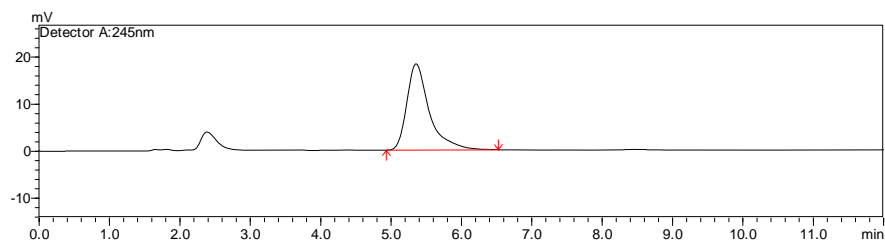


Figura 2. Cromatograma de solução padrão do ametryn preparada em acetonitrila.

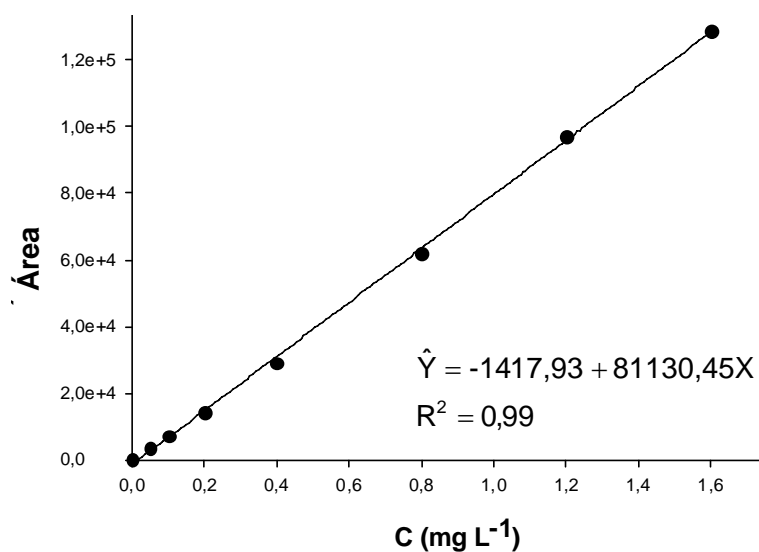
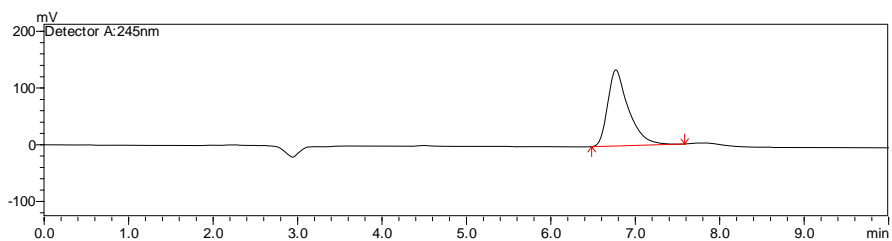
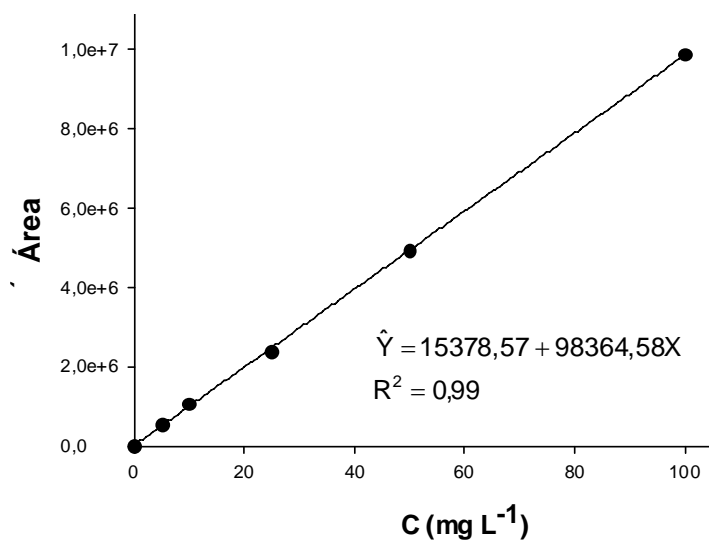


Figura 3. Curva analítica do ametryn em acetonitrila, determinada por cromatografia líquida de alta eficiência.

### 6.1.3. CURVA ANALÍTICA DO AMETRYN PREPARADA EM $\text{CaCl}_2$ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$



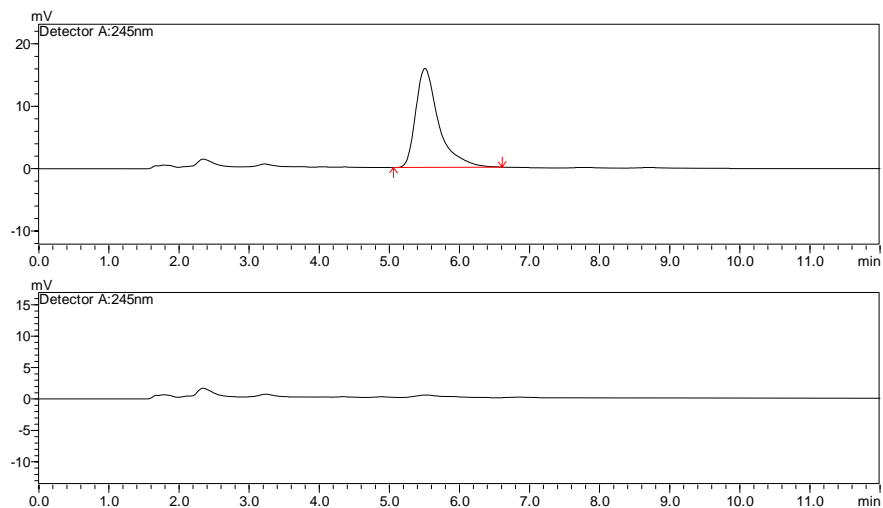
**Figura 4.** Cromatograma de solução padrão do ametryn preparado em  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 5.** Curva analítica do ametryn em  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .

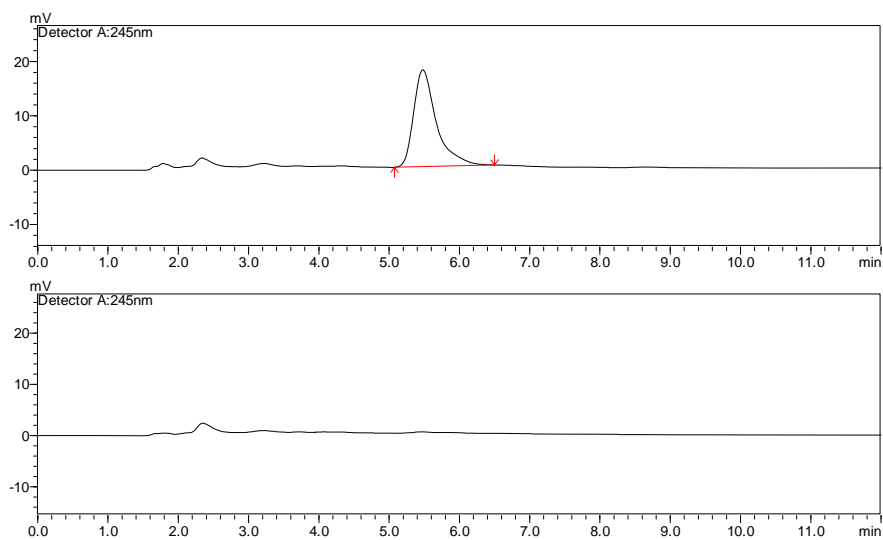
#### 6.1.4. CROMATOGRAMAS DOS SOLOS AVALIADOS COM E SEM CONTAMINAÇÃO POR AMETRYN

##### - Latossolo Amarelo



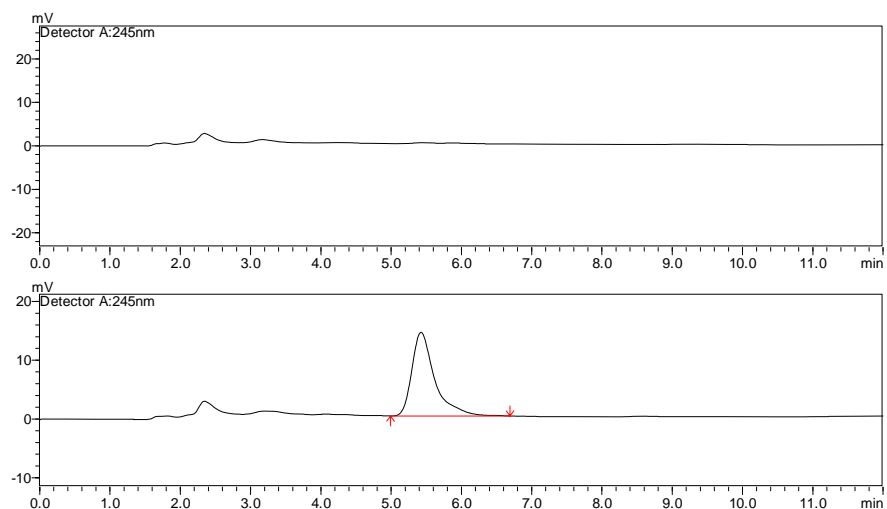
**Figura 6.** Cromatogramas de extratos do Latossolo Amarelo contaminado com solução padrão de ametryn ( $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e sem contaminação respectivamente.

##### - Latossolo Vermelho Amarelo



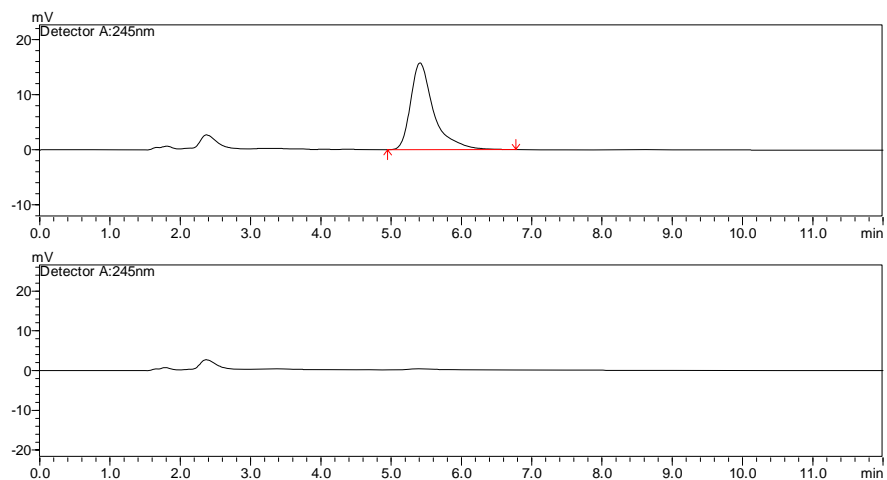
**Figura 7.** Cromatogramas de extratos do Latossolo Vermelho Amarelo contaminado com solução padrão de ametryn ( $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e sem contaminação, respectivamente.

### - Latossolo Vermelho Amarelo húmico



**Figura 8.** Cromatogramas de extratos do Latossolo Vermelho Amarelo húmico contaminado com solução padrão de ametryn ( $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e sem contaminação, respectivamente.

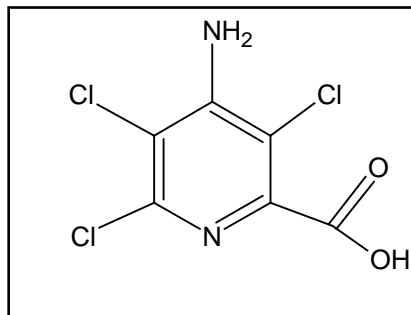
### - Latossolo Vermelho



**Figura 9.** Cromatogramas de extratos do Latossolo Vermelho contaminado com solução padrão de ametryn ( $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e sem contaminação, respectivamente.

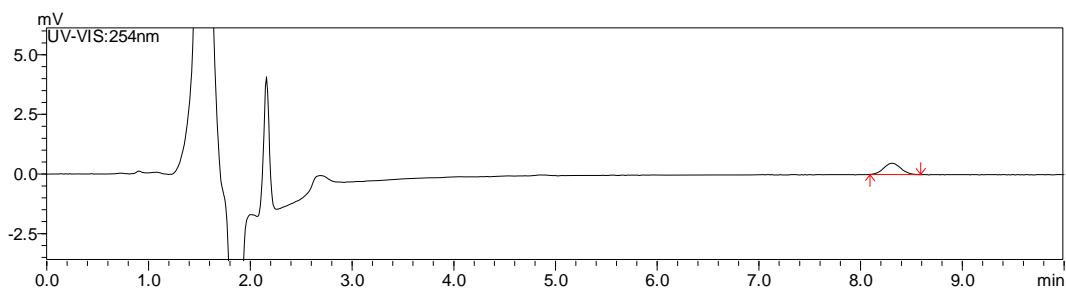
## 6.2. INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES SOBRE A ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO PICLORAM

### 6.2.1. FÓRMULA ESTRUTURAL DO PICLORAM

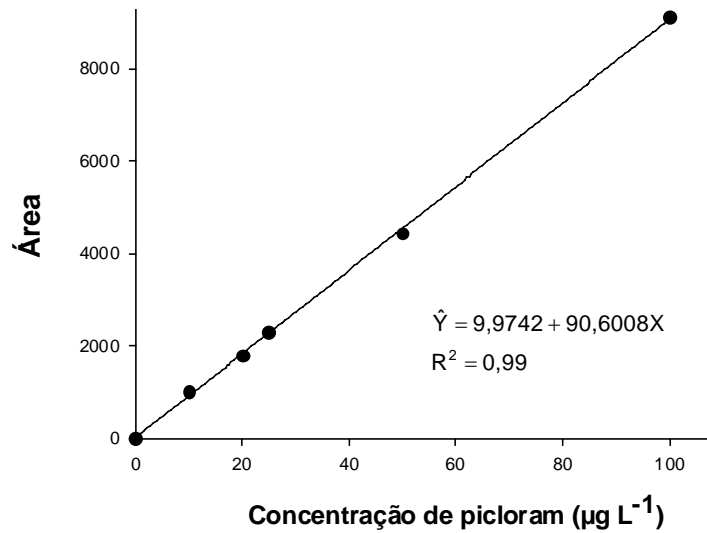


**Figura 10.** Fórmula estrutural do picloram.

### 6.2.2. CROMATOGRAMA E CURVA ANALÍTICA DO PICLORAM PREPARADA EM KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>

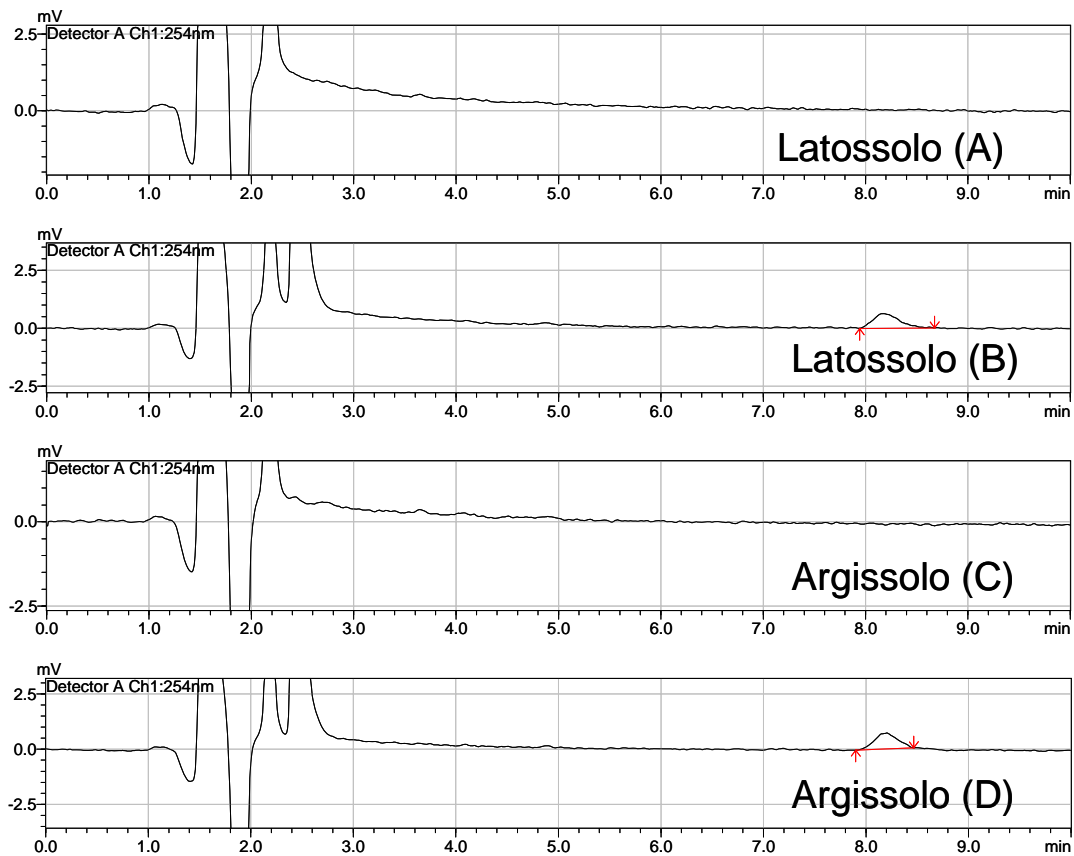


**Figura 11.** Cromatograma de um padrão de picloram (50 µg L<sup>-1</sup>), em solução de KCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.



**Figura 12.** Curva analítica do picloram em KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , determinada por cromatografia líquida de alta eficiência.

### 6.2.3. CROMATOGRAMAS DOS SOLOS COM E SEM CONTAMINAÇÃO POR PICLORAM



**Figura 13.** Cromatogramas dos solos avaliados sem contaminação (A e C) e padrões de picloram nos solos avaliados ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ), em solução de KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .