

Escoamento do herbicida atrazina em região de Cerrado com solo arenoso

Ciências Ambientais Aplicadas

Aline Gomes Zaffani^a, Caio Moralez de Figueiredo^b, Ahmad Forhat^c, Edson Cesar Wendland^d, Silvio Crestana^e

^aDepartamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo
São Carlos, Brasil
alinegz@usp.br

^bInstituto de Química, Universidade Federal de São Carlos
São Carlos, Brasil
caiomoralezf@gmail.com

^cInstituto de Química, Universidade de São Paulo
São Carlos, Brasil
ahmad.forhat@usp.br

^dDepartamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo
São Carlos, Brasil
ew@sc.usp.br

^eEmpresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA
São Carlos, Brasil
silvio.crestana@embrapa.br

Resumo: O papel de destaque do Brasil na produção agrícola causa preocupação com o consumo de insumos como o herbicida atrazina. Este composto utilizado em cultivos de cana-de-açúcar, milho e sorgo tem alta mobilidade no solo, podendo ser transportado por escoamento e lixiviação, causando contaminação de águas superficiais e subterrâneas. A falta de dados sobre o transporte de atrazina em solos tropicais, principalmente arenoso, justificam este trabalho de caráter experimental e comparativo do transporte de atrazina em parcelas com cana-de-açúcar e solo exposto. As parcelas com três repetições foram instaladas no Instituto Arruda Botelho, São Carlos. Elas receberam o herbicida e o escoamento foi coletado após eventos chuvosos. Foram realizadas 3 coletas de escoamento entre Fevereiro e Março de 2018. Os resultados mostram que as parcelas de solo exposto geraram escoamento com concentrações oito vezes maiores que as parcelas de cana. Após 30 dias de aplicação a concentração em ambas as coberturas apresentava valores ainda elevados e similares. Dessa forma, a quantidade de atrazina transportada por escoamento indica alto risco de contaminação de cursos de água superficiais e subterrâneos.

Palavras-chave: Escoamento. Solo arenoso. Atrazina. Herbicida.

Abstract: Brazil plays an important role in world agricultural production and this has causing concern regarding the consumption of inputs such as the herbicide atrazine. This compound used in crops of sugarcane, corn and sorghum has high mobility in the soil, and can be transported by runoff and leaching, causing contamination of surface and groundwater. The lack of data on the transport of atrazine in tropical soils, mainly sandy, justify this experimental and comparative study of the transport of atrazine in plots with sugarcane and bare soil. The plots with three replications were installed at Arruda Botelho Institute, in São

Carlos city and after the application, runoff was collected after rainy events. Three samplings were carried out between February and March 2018. The results show that the plots with bare soil generated flow with concentrations eight times higher than the sugarcane plots. After 30 days of application the concentration in both covers had still high values and the similar. The amount of atrazine carried out by runoff has high potential for contamination of surface and ground water, indicating the need best management practices.

Keywords: Runoff. Sandy soil. Atrazine. Herbicide.

INTRODUÇÃO

O Brasil tem papel de destaque no cenário mundial de produção agrícola e o crescimento da demanda tem elevado a pressão sobre áreas com vegetação natural, principalmente nos biomas Cerrado e Amazônia. O Cerrado, por suas características de topografia, solos e menor quantidade de áreas protegidas e de programas de monitoramento acaba sendo a principal área de expansão (LAPOLA *et al.*, 2013).

No modelo em que a agricultura de larga escala é realizada no país, o aumento das áreas agrícolas traz a preocupação com o aumento do uso de insumos como os agrotóxicos. Segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG, 2008), do total de agrotóxicos vendidos no país, em torno de 45% pertencem à classe dos herbicidas.

Detalhando o consumo, no Relatório sobre agrotóxicos do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais (IBAMA, 2014), a atrazina ocupa o 7º lugar no ranking de herbicidas mais vendidos no Brasil e os estados que mais consomem atrazina estão localizados no Bioma Cerrado.

O herbicida atrazina pertence ao grupo da triazina, sendo amplamente usado em plantios de cana-de-açúcar, milho e sorgo. A molécula de atrazina apresenta baixo poder de sorção, sugerindo alto poder de mobilidade. A mineralização do composto também é baixa ($t_{1/2}$ mineralização entre 9,5 e 28 anos), o que segundo Moreau e Mouvet (1997) é importante para a atrazina uma vez que um de seus subprodutos, a desetilatrizona, é mais tóxico para humanos que o composto original. A persistência e o transporte deste e de outros pesticidas no solo estão relacionados a estrutura e composição do mesmo, mas podem ser influenciados por fatores como a presença de matéria orgânica. Esta afeta as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, interferindo assim na degradação, adsorção ou transporte pelo solo. O tempo de meia-vida da atrazina é de 60 a 150 dias, em condições aeróbicas. No entanto, quando o meio se torna anaeróbico esse tempo de degradação se eleva significativamente, para algo em torno de 22 meses (660 dias). Dessa forma, ao ser carregada pelo perfil do solo e ficando em condição anaeróbica, a persistência é elevada (RIBAUDO; BOUZAHER, 1994).

Existem diversos trabalhos que relatam os perigos da exposição à atrazina. Estudos realizados nas Américas do Norte e Sul, Europa e Japão mostraram que a presença de atrazina causa sérios problemas reprodutivos em anfíbios, peixes, répteis e mamíferos (HAYES *et al.*, 2011). Em mamíferos, a presença da substância durante a gestação pode causar alterações fetais como a redução da dopamina fetal (LI *et al.*, 2014). Após o nascimento, pode causar atraso da instalação da puberdade (DAVIS *et al.*, 2011).

Diante do amplo uso e dos efeitos já constatados que a atrazina causa a diversos seres vivos é de suma importância que tenhamos dados de seu comportamento e mapeamento da sua presença nos diferentes biomas e tipo de solos brasileiros. Apesar de ser um composto utilizado desde 1960, ainda faltam informações sobre o comportamento deste composto em solos tropicais (MATSUSHITA; RUBIRA; SOUZA, 1996; CASTILLO; CRUZ; RUEPERT,

1997; LAABS *et al.*, 2000; LANGENBACH *et al.*, 2008). A revisão da literatura mostra que existem diversos trabalhos sobre o herbicida em diferentes latossolos no Brasil, mas pouca sobre solos de caráter mais arenoso, onde a atrazina tem maior mobilidade. Considerando a variedade de tipos de solo que encontramos no Brasil, as pesquisas realizadas sobre esse assunto ainda não são suficientes para definir o modelo de transporte desse pesticida no solo, justificando assim o desenvolvimento desta pesquisa em solo de região Cerrado. O estudo em andamento visa avaliar de forma experimental e comparativa o transporte de atrazina em solo arenoso de região de Cerrado.

METODOLOGIA

Área de estudo

As parcelas experimentais estão instaladas no Instituto Arruda Botelho (IAB), localizado no município de Itirapina, SP (latitude 22°10'S, longitude 47°52'W e altitude aproximada de 780m) (Figura 1). De acordo com a classificação de Köppen, o clima da área de estudo é Subtropical Cwa, com inverno seco de Abril a Setembro e, verão quente e úmido, de Outubro a Março. A precipitação média anual é de 1220 mm. O solo do local é um Neossolo Quartzarênico, com textura arenosa, bem drenado, ácido e pobre em nutrientes (Oliveira, 2014). A análise granulométrica do solo da área de estudo mostrou presença de 84% de areia.

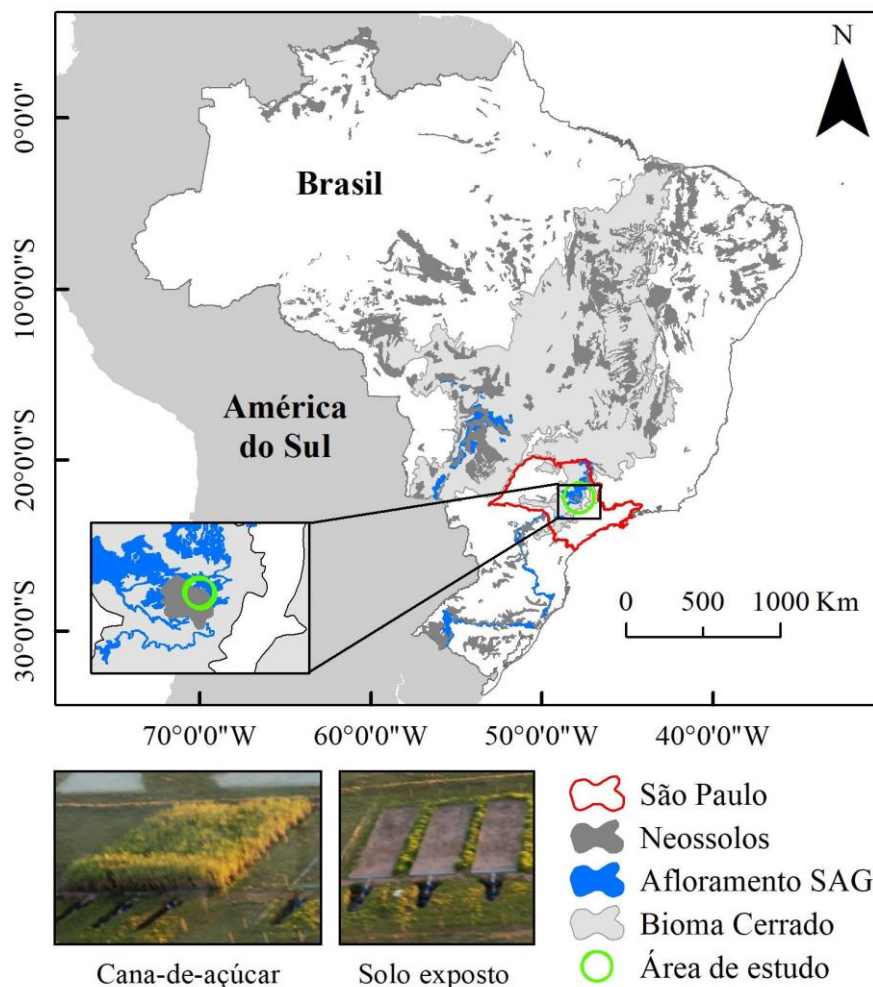


Figura 1: Área de estudo com parcelas experimentais

Fonte dos dados: Mapa produzido por Jamil A.A. Anache para os autores.

As parcelas experimentais do IAB foram construídas com três repetições e no final de cada parcela existem recipientes para a coleta de escoamento superficial e calhas para a coleta de sedimento (Figura 2). As parcelas têm dimensões de 5 x 20 m (100 m²) e declive de aproximadamente 0,09 m.m-1. As parcelas de solo exposto e cana-de-açúcar receberam atrazina no momento em que a cana-de-açúcar foi manejada (Fevereiro/2018). A dose aplicada seguiu a recomendação do fabricante do produto para o tipo de solo da área de estudo. Dessa forma, foram aplicados 5 L/ha. A partir da aplicação o monitoramento do transporte de atrazina por escoamento foi iniciado.



Figura 2: Parcelas experimentais com solo exposto e cana-de-açúcar no IAB
Fonte dos dados: Os Autores (2018)

Coleta e análise de escoamento

O escoamento é coletado após eventos chuvosos considerados erosivos para a área, que de acordo com Oliveira; Wendland; Nearing (2013) é quando a intensidade é de 6 mm em 15 minutos ou 10 mm durante um período mais longo.

Sempre que possível, foram retiradas amostras de 1L da caixa coletora de cada parcela. Adicionou-se 10mL de metanol para interromper processos biológicos que possam degradar a atrazina e as amostras foram mantidas sob refrigeração. O preparo das amostras para análise inicia com um processo de filtração, no qual se utiliza um filtro de papel inicial para remover partículas maiores e um filtro de acetato de celulose com porosidade de 0,45 µm. Após a filtragem, utilizamos cartuchos PK 30 DSC-18 da Discovery® de 6mL para uma extração em fase sólida, que visa limpar a amostra e concentrar a atrazina presente. Nesse processo, todo o volume de água passava pelo cartucho que então foi eluído com 10mL de metanol. Essas amostras foram secas utilizando nitrogênio e reconstituídas em 1mL.

As amostras reconstituídas foram analisadas utilizando HPLC com detector UV-VIS da Varian Prostar® e utilizou-se uma coluna Discovery® C18 com dimensões de 15cm x 4,6mm. As condições experimentais para melhor análise da atrazina foram a utilização de fase móvel 70% metanol e 30% água com um fluxo de 1mL/min e a coluna sob aquecimento de 30 °C. O detector UV-VIS foi ajustado para analisar comprimentos de onda de 222nm e foram injetados 33 µL de amostra. O tempo total da corrida era de 5 minutos e o sinal da atrazina sai em 3,6 minutos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a aplicação da atrazina em Fevereiro de 2018 foram realizadas cinco coletas na área experimental, mas em apenas 3 delas tivemos escoamento nas parcelas de cana-de-açúcar e solo exposto. As precipitações acumuladas até cada coleta realizada são apresentadas na Tabela 1. O baixo número de eventos que possibilitaram a coleta se deve ao final do período chuvoso.

Tabela 1: Datas das coletas e chuva acumulada na área experimental

Data coleta	Chuva acumulada (mm)
20/02/2018	aplicação
28/02/2018	29
12/03/2018	48
22/03/2018	49
06/04/2018	17
25/05/2018	19

A primeira coleta ocorreu após 8 dias de aplicação do herbicida e os resultados mostram que nas parcelas de solo exposto ocorreu grande transporte de atrazina logo no primeiro evento chuvoso, que não foi o mais intenso deles. Em duas das três parcelas, a concentração de atrazina supera os 700 mg/L. Nas demais coletas, a concentração no se mostra muito inferior, ficando entre 11 e 0,5mg/L (Figura 3). Nas parcelas com cobertura de cana-de-açúcar, é possível observar que na primeira coleta também há uma parcela com concentração discrepante das demais, no entanto, a concentração máxima verificada nas parcelas com essa cobertura são muito inferiores, cerca de 8 vezes menor. Nas coletas seguintes, as parcelas de cana perdem atrazina por escoamento em quantidade superior aquelas verificadas nas parcelas com solo exposto. Enquanto isso, as parcelas de solo, que perderam grande parte do herbicida no primeiro evento, apresentam concentrações mais baixas (Figura 4).

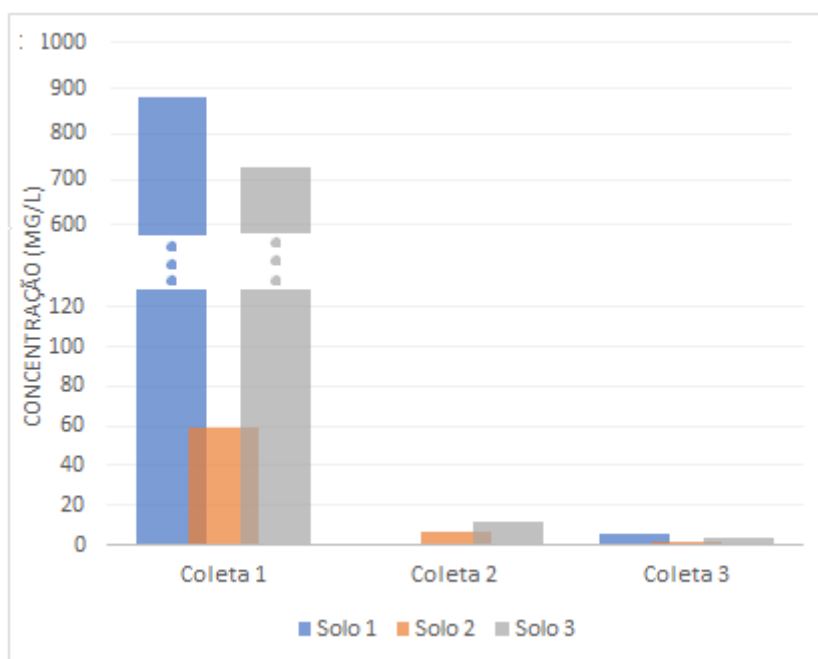


Figura 3: Resultados da concentração de atrazina no escoamento de parcelas de solo exposto
Fonte dos dados: Os Autores (2018)

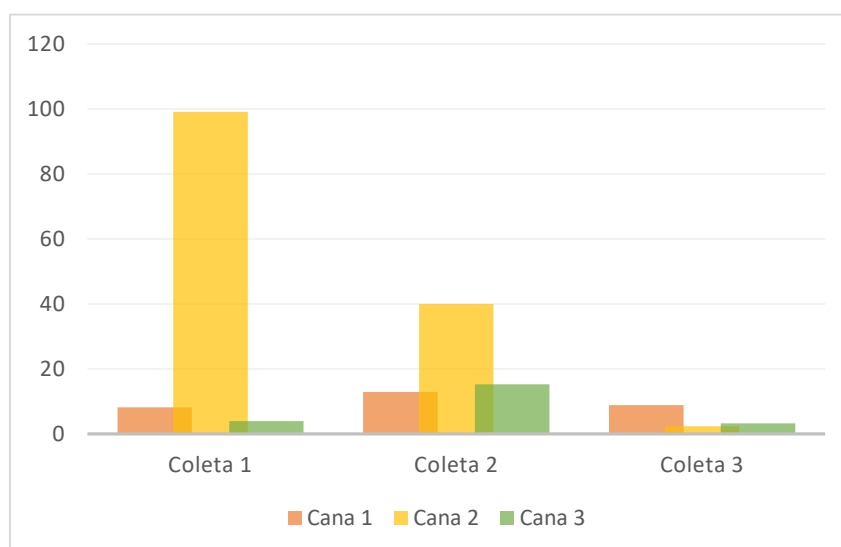


Figura 4: Resultados da concentração de atrazina no escoamento de parcelas de cana-de-açúcar
Fonte dos dados: Os autores (2018)

A diferença entre as concentrações observadas nas parcelas com cana e solo exposto podem ser explicadas em parte, pela cobertura vegetal no primeiro caso, que reduz o impacto das gotas de chuva no solo e arrastando menos partículas de solo e atrazina pelo escoamento. Outro fator que influencia o transporte da atrazina, assim como de outros agrotóxicos, é a quantidade de matéria orgânica no solo, pois essa afeta as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, interferindo assim na degradação, adsorção ou transporte pelo solo. Langenbach; Schroll; Scheunert, 2001 afirmam que o acúmulo de matéria orgânica pode promover a adsorção do pesticida e seus metabólitos, tornando-os indisponíveis para a degradação.

A quantificação da matéria orgânica no solo das parcelas estudadas não indica grande diferença entre as coberturas. As parcelas de solo exposto apresentam em média 25,2 mg de matéria orgânica por quilo de solo, enquanto as parcelas de cana apresentaram em média 28,1 mg/kg. Esses números apontam que neste experimento, a cobertura do solo é o maior fator de influência no transporte de atrazina.

Nas parcelas de cana, apesar das concentrações mais baixas que o solo exposto, a quantidade de atrazina presente no escoamento ainda são elevadas. Ao considerarmos que essa água seria carregada para a parte mais baixa do relevo, existe grande chance de que essa carga atinja um corpo hídrico. Uma vez em águas superficiais com pouca aeração ou em contato com lençóis freáticos, ela pode persistir por muito tempo. Em locais de clima tropical, ao entrar em um corpo hídrico a persistência da atrazina pode durar até cerca de 6 meses (BAIRD e CANN, 2005).

Domagalski *et al.* (2008) ao monitorarem 5 bacias agrícolas nos estados Unidos, notaram importante papel do escoamento no transporte de atrazina e outros pesticidas, e relacionaram o tipo de solo das bacias com a quantidade de pesticidas encontrada nas amostras em comparação com a quantidade aplicada. Nesse sentido, notaram que em bacias com solos arenosos, apesar de o escoamento ter papel importante, a maior parte do pesticida ocorreu por lixiviação. Já em bacias com maior teor de silte e argila no solo, o escoamento é o principal responsável pelo transporte.

Ao realizarmos a correlação entre a concentração de atrazina e a intensidade de chuva nas parcelas de cana e de solo exposto, notamos uma correlação negativa de respectivamente -0,856 e -0,999, ou seja, quanto mais intensa a chuva, menor a concentração de atrazina no escoamento. Esse dado reforça a indicação de que a lixiviação tem um papel mais importante que o escoamento no transporte de atrazina no solo estudado.

Em 25 de maio de 2018, após uma chuva de 19mm realizamos a amostragem de escoamento das parcelas de solo exposto, uma vez que as parcelas de cana não apresentaram escoamento. O resultado mostrou uma concentração de 0,9 mg/L após 90 dias de aplicação do herbicida. Em comparação com a média da concentração inicial nas mesmas parcelas, houve uma redução de 99%. Em estudo semelhante Aquino (2008) monitorou o transporte de atrazina em parcelas de milho sob diferentes condições de manejo com Latossolo Vermelho-Amarelo. Após 144 dias de aplicação o composto ainda estava presente na água de enxurrada, porém em concentrações muito inferiores, estando dentro do valor permitido por legislação (2µg/L). Essa comparação corrobora a influência do tipo de solo e da quantidade de matéria orgânica no transporte de atrazina.

CONCLUSÃO

A falta de dados para solo arenoso em região tropical reforça a importância e a necessidade de estudos como esse, que possam fornecer mais informações sobre o comportamento do herbicida atrazina em solos como o Neossolo Quartzarênico.

Os resultados obtidos até o momento mostram nítida diferença entre as coberturas das parcelas, mostrando a importância do manejo do solo de forma a evitar a sua exposição durante o preparo para plantio. No entanto, apesar da maior concentração de atrazina no escoamento do solo exposto, pudemos notar que a cobertura da cana-de-açúcar não é suficiente para reduzir a níveis seguros a concentração do pesticida, gerando potencial de contaminação para os corpos hídricos que receberão o escoamento superficial.

Considerando o tipo de solo com que estamos trabalhando, é importante avaliar a contribuição do transporte vertical da atrazina no solo, por isso seria interessante realizar o monitoramento da lixiviação do composto no perfil do solo.

REFERÊNCIAS

AQUINO, R.F. **Transporte de atrazina em parcelas de solo sob calagem e fosfatagem em uma área de cultivo de milho**. 2008. 100 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2008.

BAIRD, C.; CANN, M. **Environmental Chemistry**. 3. ed. New York: Freeman and Company, 2005. 652 p.

CASTILLO, L. E.; CRUZ, E.; RUEPERT, C. Ecotoxicology and pesticides in tropical ecosystems of Central America. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v.16, 1997, p. 41-51.

DAVIS, L. K. et al. The effects of prenatal exposure to atrazine on pubertal and postnatal reproductive indices in the female rat. **Reproductive Toxicology**., v. 32, n. 1, 2011, p. 43-51.

DOMAGALSKI, J. L. et al. Comparative Study of Transport Processes of Nitrogen, Phosphorus, and Herbicides to Streams in Five Agricultural Basins, USA. **Journal of Environmental Quality**, v. 37, 2008.

HAYES, T. B. et al. Demasculinization and feminization of male gonads by atrazine: Consistent effects across vertebrate classes. The **Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology, Endocrine Disruptors**. v. 127, n. 1-2, out. 2011, p. 64-73.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS. **Relatório sobre agrotóxicos**: 2014. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#sobreosrelatorios>. Acesso em: 31 ago de 2017.

LAABS, V. et al.. Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an Oxisol of the Brazilian Cerrados. **Chemosphere**, v. 41, n. 9, nov. 2000, p. 1441-1449.

LANGENBACH, T.; SCHROLL, R.; SCHEUNERT, I. Fate of the herbicide 14Cterbutylazine in Brazilian soils under various climatic conditions. **Chemosphere**, v. 45, 2001, p. 87-398.

LANGENBACH, T. et al.. Atrazine leaching through surface and subsurface of a tropical Oxisol. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 43, n. 3, mar. 2008, p. 214–218.

LAPOLA, D. M. et al.. Pervasive transition of the Brazilian land-use system. **Nature Climate Change**, v. 4, n. 1, dez. 2013, p. 27–35.

LI, Y. et al.. Age-dependent dopaminergic dysfunction following fetal exposure to atrazine in SD rats. **Environmental Toxicology and Pharmacology**. v. 37, n. 3, 2014, p.1275-82.

MATSUSHITA, M., RUBIRA, A.F., SOUZA, N.E. Persistent organochlorine pesticide residues in water, sediments and water hyacinth *Eichhornia crassipes* from the floodplain of high Parana River, Porto Rico region, Brazil. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**. v. 39, 1996, p. 701-714.

MOREAU, C., MOUVET, C. Sorption and desorption of atrazine, deethylatrazine and hydroxyatrazine by soil and aquifer solids. **Journal of Environmental Quality**, v.16, 1997, p. 416-424.

OLIVEIRA, P. T.S.; WENDLAND, E.; NEARING, M. A. Rainfall erosivity in Brazil: a review. **Catena**, v. 100, p. 139-147, 2013. Doi: 10.1016/j.catena.2012.08.006.

OLIVEIRA, P.T.S. **Water balance and soil erosion in the Brazilian cerrado**. 2014. 153bp. Tese (Doutorado) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2014.

RIBAUDO, M. O.; BOUZAHER, A. **Atrazine**: environmental characteristics and economics of management. New York: Resources and Technology Division, Economic Research Service, U.S. Department of Agriculture, 1994. Agricultural Economic Report, v. 699.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA. Anuário Estatístico 2008. Brasília: SINDAG, 2008.

FONTE FINANCIADORA

Agradecemos ao CNPq pela bolsa de doutorado e à FAPESP pelo financiamento Projeto Temático nº2015/03806-6.