

DISSIPAÇÃO DO HERBICIDA (R,S) HALOXIFOPE EM LATOSSOLO TROPICAL

MARCUS BARIFOUSE MATALLO *
LUIZ CARLOS LUCHINI **
FLAVIO MARTINS GARCIA BLANCO ***
TEREZINHA BONANHO PERES ****
DANIEL GUSTAVO RICHENA *****

Com o objetivo de estudar o comportamento do herbicida (R,S)-haloxifope em solo tropical realizou-se este trabalho para determinar sua dissipação num latossolo roxo eutrófico. Para isso, amostras de solo (em triplicata) foram previamente tratadas com haloxifope metil racêmico e incubadas a 25°C por 0, 6, 10 15, 30 e 60 dias. Após cada período de incubação as amostras foram submetidas a extração em ultra-som, purificadas com diclorometano, evaporadas em rotavapor e ressuspendidas em metanol. O extrato metanólico foi analisado por Cromatografia a Líquido de Alta Eficiência (CLAE). Os dados cinéticos mostraram meia-vida inicial ($t_{0.5}$) de 7,38 dias, o que pode estar relacionado com a atividade microbiana de caráter enantiosseletivo no solo.

PALAVRAS-CHAVE: HERBICIDA-PERSISTÊNCIA; HERBICIDA-DEGRADAÇÃO; CLAE; HALOXIFOPE METIL.

-
- * Pesquisador Científico VI, Doutor em Edafologia Y Química Agrícola, Laboratório de Ciências das Plantas Daninhas, Instituto Biológico, Campinas, SP, Brasil (e-mail: matallo@biologico.sp.gov.br).
** Pesquisador Científico VI, Doutor em Química Analítica, Laboratório de Ecologia de Agroquímicos, Instituto Biológico.
*** Pesquisador Científico III, Doutor em Agronomia, Laboratório de Ciências das Plantas Daninhas, Instituto Biológico.
**** Pesquisadora Científica III, Mestre em Tecnologia Nuclear Básica, Laboratório de Ecologia de Agroquímicos, Instituto Biológico.
***** Aluno, Graduação em Engenharia Química, Instituto de Química, Universidade de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP.

1 INTRODUÇÃO

O herbicida haloxifope metil (metil 2-{4(3-cloro-5-(trifluorometil)-2-piridinóx))fenoxi}-propanoato), pertencente ao grupo dos aril-oxi-fenoxipropionatos, está registrado no Brasil para uso nas culturas de soja e eucalipto para o controle de gramíneas (RODRIGUES e ALMEIDA, 1998). Devido à sua baixa adsorção pelos colóides do solo, os herbicidas pertencentes a esse grupo químico são considerados como potenciais poluentes de águas subterrâneas (MATALLO *et al.*, 1999).

A degradação do haloxifope tem sido estudada, principalmente, com relação ao seu enantiômero R na forma de éster. Entretanto, como a hidrólise e a inversão estereoquímica ocorrem rapidamente no solo justifica-se o estudo da degradação da forma racêmica do haloxifope. RACKE (2004) demonstrou que a inversão estereoquímica resultou na formação preferencial do enantiômero R do haloxifope, tanto a partir da forma racêmica como do isômero S desse herbicida. Afirmou que esse processo é mediado por microorganismos, não ocorrendo em solos esterelizados.

Classificados como moderadamente persistentes, a meia-vida dos herbicidas do grupo dos aril-oxi-fenoxipropionatos pode variar amplamente dependendo das condições nas quais foi determinada. ROMERO *et al.* (2001), estudando a degradação dos herbicidas mecoprop e diclorprop sob condições controladas, encontraram valores de meia-vida de 4 a 50 dias enquanto que meia-vida de 90 dias foi descrita para o haloxifope em condições de campo (WSSA, 2002). HALE e TRIGER (2004) verificaram valores de meia-vida variando de 9 até 20 dias para solos incubados com R-haloxifope metil em meio aeróbico, sendo sua forma éster rapidamente hidrolisada à forma ácida. Essa, posteriormente foi degradada formando subprodutos fenólicos que depois de degradados originaram metabólitos piridinólicos, com formação de CO₂.

Vários autores descreveram métodos para a determinação de herbicidas do grupo dos aril-oxi-fenoxipropionatos por cromatografia a gás (LIU, CHEN e SHI, 1991) e por cromatografia a líquido de alta resolução (ZANCO, PFISTER e KETRUP, 1992; KLÖPPEL *et al.*, 1992), tanto para a forma éster como para a correspondente forma ácida (MATALLO, LUCHINI e PERES, 2001) com identificação de seus metabólitos (GENNARI *et al.* 1995).

Apesar de serem recomendados para aplicações em pós-emergência, parte do produto inevitavelmente chega ao solo evidenciando a necessidade de se estudar seu comportamento no ambiente edáfico. Entretanto, pesquisas sobre o comportamento do haloxifope metil racêmico em solos de origem tropical não tem sido reportados.

Este trabalho apresenta os resultados de estudo para determinar a persistência de haloxifope metil em latossolo proveniente da região de Campinas, São Paulo, Brasil.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A caracterização do solo analisado é apresentada na Tabela 1, sendo classificado como Latossolo roxo, Eutrófico, A moderado (LRe1) (OLIVEIRA e MENK, 1984).

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICA E FÍSICA DO SOLO

Areias (%)	Silte (%)	Argila (%)	MO g.dm ⁻³	pH (CaCl ₂)
47	5	48	32	5,3

MO = Matéria Orgânica.

Amostras foram coletadas em 5 pontos diferentes na profundidade de 0 - 20 cm de área em pousio, na Fazenda Santa Elisa do Instituto Agrônomo de Campinas, sem histórico de cultivo agrícola

nos últimos 5 anos. Após peneiramento em malha de 2 mm o solo foi imediatamente utilizado.

Alíquotas de 10 g de solo a 55% de sua capacidade de campo foram incubadas a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, adicionando-se água sempre que necessário para manter o teor de umidade próximo a 40% da capacidade de campo.

Haloxifope ácido, com pureza superior a 99%, fornecido pela Dow AgroSciences do Brasil foi dissolvido em metanol de modo a produzir solução a $12 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e, posteriormente, adicionado ao solo de forma a proporcionar concentração inicial de $9,42 \mu\text{g/g}$ com base no peso seco (amostra 0 dias).

Após 6, 10, 15, 30 e 60 dias de incubação, amostras em triplicata foram respectivamente extraídas em ultra-som com 50 mL de solução de acetona: HCl 1M na proporção de 9:1 (HEE e SUTHERLAND, 1981). Após purificação com diclorometano (2 x 50 mL), as amostras foram evaporadas em rotoevaporador, ressuspendidas em 1 mL de metanol e analisadas por Cromatografia a Líquido de Alta Eficiência (CLAE) pelo método desenvolvido por SÁNCHEZ RASERO *et al.* (1998) para a determinação dos herbicidas mecoprop e diclorprop. Utilizou-se cromatógrafo a líquido marca Shimadzu, modelo LC 10A, e coluna C_{18} de 15 cm e $5 \mu\text{m} \times 4,5 \text{ mm}$ de diâmetro interno. A fase móvel empregada foi acetonitrila: água acidificada a pH 3 (70:30), num fluxo de $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, detector ultra-violeta (UV) com comprimento de onda 235 nm e volume de injeção de $20 \mu\text{L}$.

Os resultados foram submetidos a análise da variância pelo teste F a 1% de probabilidade para o erro experimental e quando significativo efetuada a análise de regressão para obtenção do modelo exponencial (BANZATTO e KRONKA, 1989).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 mostra as recuperações médias do método de extração, baseadas em 3 determinações para amostras de solo fortificadas com haloxifope nas concentrações de 2,5; 5,0 e $10 \mu\text{g/g}$. Os resultados obtidos demonstram que o método foi adequado para a extração do haloxifope com índices de recuperação superiores a 88,0%. Resultados semelhantes foram descritos por SMITH (1987) para recuperação de haloxifope em solos argilosos. Tal autor utilizou mistura de acetonitrila, água e hidróxido de amônio na proporção de 80:10:10, porém com a desvantagem de necessitar maior tempo de agitação (1 h) quando comparado com 60 segundos gastos mediante uso do ultra-som.

TABELA 2 - RECUPERAÇÃO DO (R,S) HALOXIFOPE DO SOLO A PARTIR DE 3 NÍVEIS DE FORTIFICAÇÃO *

Concentra ^a o ($\mu\text{g/g}$)	Recupera ^a o (%)
2,5	89,4 ($\pm 9,49$)
5,0	94,0 ($\pm 5,6$)
10,0	88,9 ($\pm 4,7$)

* Médias e desvios-padrão para 3 repetições.

Os dados analíticos para os diferentes tempos de incubação são apresentados na Tabela 3, bem como a porcentagem do herbicida dissipada em função do tempo.

Inicialmente observou-se rápida dissipação do haloxifope, com $6,71 \mu\text{g/g}$ desaparecendo nos primeiros quinze dias de incubação (71,23% do total aplicado). A partir desse prazo sua dissipação ocorreu lentamente, com apenas 10,19% ($0,96 \mu\text{g/g}$) desaparecendo até 60 dias de incubação. Tal declínio pode estar associado com maiores valores de seu coeficiente de adsorção (Koc) registrados para a dessorção do haloxifope do que para a sua adsorção, indicando incremento na adsorção com o passar do tempo de contacto entre a molécula e os colóides orgânicos do solo (WSSA, 2002).

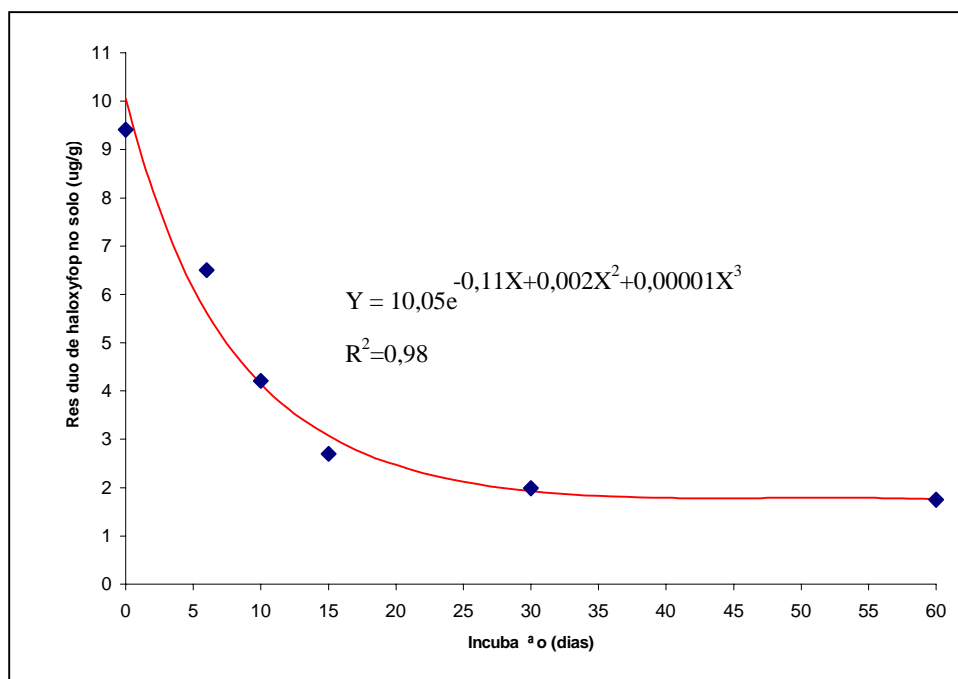
TABELA 3 - PORCENTAGEM DE HALOXIFOPE DISSIPADO DO SOLO E VALORES MÉDIOS DO SEU RESÍDUO ($\mu\text{g/g}$) NO SOLO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE INCUBAÇÃO

Tempo de incubação (dias)	Resíduo de Haloxifop* ($\mu\text{g/g}$)	Haloxifop dissipado (%)
0	9,42	100,00
6	6,50	31,00
10	4,22	55,20
15	2,71	71,23
30	1,99	78,87
60	1,75	81,42

* Média de 3 repetições.

A curva de dissipação do haloxifop, ajustada à equação exponencial de 3ª ordem, mostrou relacionamento significativo entre o resíduo desse herbicida e seu tempo de incubação ($F = 34,07^{**}$), explicando 98% da variabilidade da sua concentração no solo com meia-vida inicial ($t_{0,5}$) de 7,38 dias.

FIGURA 1 - CURVA DE DISSIPACÃO DO HALOXIFOPE EM LATOSSOLO INCUBADO A 25°C PELO PERÍODO DE 60 DIAS *



* Média de 3 repetições.

Quando incubado em solos sob aerobiose a 20°C e 40% da capacidade de campo o haloxifop apresentou meia-vida de 19,5 dias, ao contrário da meia-vida determinada sob condições de campo que variou de 2 a 3 meses (WSSA, 2002).

Como o solo foi mantido no escuro durante o período de incubação, a contribuição da fotodegradação no desaparecimento do haloxifop pode ser considerada nula. Assim, a degradação microbiana deve ter sido o principal modo de dissipação desse herbicida no solo. Tal fato parece estar relacionado ao processo degradativo de caráter enantiosseletivo logo após inversão estereoquímica

mediada por microorganismos, ocorrida em seguida a hidrólise da forma éster, conforme demonstrado por RACK (1990). Resultados semelhantes foram obtidos por ROMERO *et al.* (2001) para a degradação dos herbicidas mecoprop e diclorprop, ambos na sua forma racêmica.

4 CONCLUSÃO

A utilização do ultra-som mostrou-se adequada para a extração do haloxifop em amostras de solo. O haloxifop apresentou persistência curta em latossolo tropical, traduzida pela meia-vida de 7,38 dias, podendo estar relacionada a processo microbiano de caráter enantiosseletivo, permitindo seu uso seguro num sistema de plantio de soja em rotação com outras culturas.

ABSTRACT

(R,S)-HALOXYFOP DISSIPATION IN A TROPICAL LATOSSOIL

The aim of the work was to study the behavior of the herbicide (R,S)-haloxyfop in a tropical soil. This work was realized to determine its dissipation in an eutrophic purple latosol. Three replicates of soil samples were previously treated with methyl racemic haloxyfop and incubated at 25°C for 0, 6, 10, 15, 30 and 60 days. After each incubation period the samples were submitted to ultra sound extraction, purified with dichloromethane, evaporated and resuspended in methanol. The methanolic extract was analysed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The kinetics data revealed initial half life ($t_{0,1/2}$) of 7.38 days, which can probably be related to the microbial activity with enantioselective character in soil.

KEY-WORDS: *HERBICIDE-PERSISTENCE; HERBICIDE DEGRADATION; HPLC; METHYL-HALOXYFOP.*

REFERÊNCIAS

- 1 BANZATTO, D.A.; KRONKA, S.N. **Experimentação agrícola**. Jaboticabal: FUNEP, 1989. 247 p.
- 2 GENNARI, M.; VINCENTI, M.; NÈGRE, M.; AMBROSOLI, R. Microbial metabolism of fenoxaprop-ethyl. **Pestic. Sci.**, v. 44, p. 299-303, 1995.
- 3 HALE, K.; TRIGG, R. **Investigations into the metabolism of DE-535 methyl ester (haloxyfop-R-methyl ester) in soil according BBA Guidelines IV 4.1. 1994**. [on line]. Disponível em: <<http://www.fao.org/WAICENT/FAOINFO/AGRICULT/AGP/AGPP/Pesticid/JMPR/Download/95/halox.pdf>>. [Acesso 10 jan. 2004].
- 4 HEE, S.S.Q.; SUTHERLAND, R.G. The phenoxyalcanoic herbicides: chemistry, analysis, and environmental pollution. In: ZWEIG, Gunter (Ed.). **Pesticide chemistry**. Florida: CRC Press, 1981. v. 1, p. 183-231.
- 5 KLÖPPEL, H.; HAIDER, J.; HOFFMAN, C.; LÜTTECKE, B. Simultaneous determination of the herbicides isoproturon, dichlorprop-p, and bifenox in soils using RP-HPLC. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 344, p. 42-46, 1992.
- 6 LIU, W.; CHEN, Z.; WU, Q.; SHI, Y. Analysis of fluazifop-butyl and fluazifop residues in soil and crops by gas chromatography. **Analyst**, v. 116, p. 273 - 276, 1991.
- 7 MATALLO, M.B.; LUCHINI, L.C.; PERES, T.B. Simultaneous determination of aryloxyphenoxypropanoic herbicides by HPLC. **Anais Assoc. Bras. Quím.**, v. 50, n. 2, p. 69-72, 2001.
- 8 MATALLO, M.B.; ROMERO, E.T.; SANCHEZ-RASERO, F.; PEÑA, A.; DIOS, G. Leaching of mecoprop and dichlorprop in calcareous soil: effect of the exogen organic matter addition in this process. **J. Environ. Sci. Health B**, v. 34, p. 617-632, 1999.
- 9 OLIVEIRA, J.B.; MENK, J.R.F. **Latossolos roxos do Estado de São Paulo**. Campinas: Instituto Agrônomo, 1984. 132 p. (Boletim Técnico, 82).
- 10 RACKE, K.D. **Factors affecting the stereochemical inversion of haloxyfop in soil**. [online]. Disponível em: <<http://www.fao.org/WAICENT/FAOINFO/AGRICULT/AGP/AGPP/Pesticid/JMPR/Download/95/halox.pdf>>. Acesso: em 10 jan. 2004.
- 11 RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 4.ed. Londrina: IAPAR, 1998. 648 p.

- 12 ROMERO, E.; MATALLO, M.B.; PEÑA, A.; SÁNCHEZ-RASERO, F.; SCHIMITT-KOPPLIN, PH.; DIOS, G. Dissipation of racemic mecoprop and dichlorprop and their pure R-enantiomers in three calcareous soils with and without peat addition. **Environmental Pollution**, v. 111, p. 209-215, 2001.
- 13 SÁNCHEZ-RASERO, F.; MATALLO, M.B.; ROMERO, E.; DIOS, G.; PEÑA, A. Determination of mecoprop and dichlorprop in aqueous soil solutions by HPLC. **J. Liq. Chrom. Rel. Technol.**, v. 21, n. 14, p. 2211-2218, 1998.
- 14 SMITH, A.E. Persistence studies with the herbicide, haloxyfop-methyl, in prairie field plots. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 39, p. 797-801, 1987.
- 15 WSSA. Weed Science Society of America. **Herbicide handbook**. 8th ed. Lawrence, KS, USA: Academic Press, 2002. 493 p.
- 16 ZANCO, M.; PFISTER, G.; KETTRUP, A. A new HPLC method for the simultaneous determination of fluazifop-butyl and fluazifop in soil samples. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 344, p. 39-41, 1992a.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.