

Retenção do herbicida nicosulfuron em Latossolo de Cerrado¹

Maurílio F. de Oliveira², Marcos E. Lopes³, Camila F. Dias⁴, Camilo de L. T. de Andrade²
e Miguel M. Gontijo Neto²

¹Trabalho financiado pelo CNPq/Fapemig e FNDCT/FINEP/MCT;

²Pesquisador Embrapa Milho e Sorgo; ³Agrônomo, Sete Lagoas, MG; ⁴Estudante do Curso Técnico em Química, Escola Técnica Municipal de Sete Lagoas, Bolsista BIC Júnior do Convênio Fapemig/CNPq/Embrapa/ FAPED.

Palavras-chave: herbicida, controle químico, retenção no solo, planta daninha, *Zea mays*.

Introdução

O herbicida nicosulfuron é largamente utilizado para o controle de plantas daninhas na cultura do milho no Brasil (RODRIGUES; ALMEIDA, 2005). O conhecimento sobre o comportamento desse herbicida em solos tropicais permite melhor recomendação de uso do mesmo visando redução do seu impacto no ambiente.

Um dos parâmetros essenciais para se medir a afinidade de uma molécula com o solo é o coeficiente de sorção descrito por Freundlich (GREEN; KARICKHOFF, 1990). Em geral, a retenção de moléculas orgânicas pelo solo apresenta correlação positiva com o teor de carbono orgânico. Altos valores deste coeficiente indicam maior afinidade do produto com o solo, conseqüentemente, maior persistência e possibilidade de contaminação de águas subterrâneas.

A retenção pode ser medida pela sorção e dessorção do herbicida no SOLO (GREEN; KARICKHOFF, 1990). O valor de pH no qual 50% das moléculas do pesticida encontram-se na forma molecular e 50% na forma ionizada é definido como a constante de ionização do ácido descrita pela constante pK_a . Para o nicosulfuron, a sorção depende da sua afinidade com o solo na forma neutra, predominante quando $pH < pK_a$, e forma aniônica, dominante quando o $pH > pK_a$. A forma neutra dos produtos pode ser sorvida pela matéria orgânica e pelos minerais de argila, enquanto a forma aniônica pode ser sorvida pelos grupos hidroxilas protonados dos óxidos de ferro e alumínio. O aumento de pH acarreta em redução na proporção do herbicida na forma neutra, o qual causa redução na sorção pela matéria orgânica, diminuindo o número de sítios carregados positivamente acarretando decréscimo na sorção do nicosulfuron aniônico. Por isso, a sorção do herbicida poderá diminuir com o aumento do pH, aumentando o seu potencial de lixiviação em solos



cujo pH se aproxima da neutralidade. Na faixa de pH mais comum dos solos tropicais agricultáveis (5,0 a 6,5), o herbicida comporta-se predominantemente como ânion orgânico, o que facilita a sorção dos mesmos pelo solo. Por outro lado, aplicação de calcário para aumento nos valores de pH do solo, pode acarretar maior disponibilidade do produto em solução devido à repulsão entre as moléculas e os coloides do solo, ambos carregados negativamente (HYUN; LEE, 2004). Oliveira (1998) verificou correlação entre o valor de pH do solo e a retenção do herbicida flazasulfuron, do grupo das sulfonilureias em solos tropicais. Como a sorção afeta a mobilidade e a degradação e, conseqüentemente, o potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas, informações sobre sorção/dessorção do nicosulfuron contribuem para melhor entendimento do seu destino no ambiente.

O objetivo deste trabalho foi estudar a retenção do nicosulfuron em amostras de solo com carga pH dependente, obtidas em duas profundidades do perfil do solo, antes e após calagem.

Material e Métodos

A coleta das amostras de solo foi realizada em área cultivada sob plantio direto no Latossolo Vermelho distrófico situada na área experimental da Embrapa Milho e Sorgo, em Sete Lagoas-MG. As amostras coletadas nas profundidades de 0-20 e de 20-40 cm foram passadas em peneira de 0,25 mm e secas ao ar logo após a coleta. Parte do solo recebeu adição de calcário na dosagem de 2,0 t ha⁻¹, deixando-se umidade em 80% da capacidade de campo por aproximadamente 30 dias, quando realizou-se medição do pH. O valor do pH foi obtido utilizando-se relação solo:água (1:2).

A quantificação da retenção do nicosulfuron foi realizada nas amostras de solo coletadas nas duas profundidades, com e sem calagem. Adicionalmente, o experimento foi realizado utilizando-se solução nas concentrações de 0,1 e 0,01 M CaCl₂, em ambas as profundidades para conhecer o efeito da concentração da solução na retenção do herbicida pelos coloides do solo.

Os ensaios de sorção foram realizados utilizando-se metodologia do equilíbrio em batelada conforme Green e Karickhoff (1990). Para tanto, utilizou-se relação solo:solução 1:2 e tempo de agitação de 18 horas. Os experimentos foram realizados em condições de laboratório a 26°C. Em tubo plástico, foram adicionados a 5 gramas de solo volumes crescentes de solução padrão de nicosulfuron 11 µg L⁻¹ em metanol e 10 mL da solução de



CaCl₂. Os valores de concentração de nicosulfuron em solução foram escolhidos em função da dosagem comercial de recomendação do herbicida que varia entre 50 e 60 g ia ha⁻¹. Paralelamente, tubos sem solo receberam todos os níveis da concentração do herbicida em solução de cloreto de cálcio, assim como tubos com solo receberam apenas solução contendo cloreto de cálcio (sem herbicida). Todas as concentrações do herbicida foram realizadas em duplicata nos diferentes experimentos. Os tubos foram agitados por 18 horas, sendo que, após a agitação, foram centrifugados por 20 minutos a 4.000 rpm. A fase líquida resultante da centrifugação foi passada em filtro de 0,45 µm. Alíquota de 2 mL foi retirada para injeção no cromatógrafo buscando obter a concentração de equilíbrio do herbicida.

As análises de quantificação do herbicida em equilíbrio no ensaio de sorção foram realizadas utilizando-se Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com o método do padrão externo. As condições analíticas do cromatógrafo foram: coluna C-18, fase móvel metanol:água 60:40 pH 2,5, temperatura do forno 40°C, detector de UV-visível e comprimento de onda 239 nm, fluxo 1 mL min⁻¹.

A partir da concentração de equilíbrio (C_e) calculou-se a quantidade do produto sorvida (C_s). Ambos os valores foram utilizados para ajustar as isotermas de Freundlich, utilizando-se a equação:

$$C_s = K_f C_e^{1/n}$$

Em que K_f = coeficiente de sorção e 1/n = índice da intensidade da sorção, que indica o grau de linearidade da isoterma. As variações nos valores da constante da isoterma de Freundlich são analisadas em função dos tratamentos e das propriedades do solo.

Resultados e Discussão

Os valores médios de pH das amostras de solo sem e com aplicação do calcário estão descritos na Tabela 1. O valor de pH obtido com as amostras de 20-40 cm apresentou-se inferior ao da camada de 0-20 cm, em ambos os tratamentos com calagem.

Tabela 1 – Valores médios de pH das amostras de 0-20 e 20-40 cm antes e depois da aplicação do calcário:

	Sem Calagem		Calagem	
	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm



Valores de pH	6,61	6,22	7,40	7,22
---------------	------	------	------	------

Os valores dos componentes do solo obtidos com a análise química e física das amostras encontram-se descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultado dos componentes do solo obtidos com a análise química e física das amostras de solo das camadas de 0-20 e de 20-40 cm:

	pH	H+Al cmolc dm ⁻³	Al cmolc dm ⁻³	Ca cmolc dm ⁻³	Mg cmolc dm ⁻³	K cmolc dm ⁻³	P mg dm ⁻¹	MO dag kg ⁻¹	Sb cmolc dm ⁻³	CTC cmolc dm ⁻³	V%
0-20 cm	6,3	3,42	0	3,45	1,15	153	13,14	3,44	4,99	8,41	59,32
20-40 cm	5,9	4,98	0,05	6,04	0,74	86	6,51	3,14	7,00	12,03	58,18

	Areia Grossa dag kg-1	Areia Fina dag kg-1	Silte dag kg-1	Argila dag kg-1
0-20 cm	8	4	14	74
20-40 cm	8	3	11	78

Os valores médios de concentração de equilíbrio do nicosulfuron em solução após o experimento de sorção realizados com as concentrações em 0,01 e 0,1 M CaCl₂ encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Concentração de equilíbrio do nicosulfuron (mg L⁻¹) em solução para as duas concentrações de cloreto de cálcio após ensaio de sorção em amostra de solo coletada na camada de 0-20 cm.

Ci (mg L ⁻¹)	0,01 M CaCl ₂ (mg L ⁻¹)	0,1 M CaCl ₂ (mg L ⁻¹)
0	0	0
0,177	0,0631	0,0597
0,298	0,1132	0,0861
0,602	0,2713	0,1967
1,099	0,5430	0,4247

Ci = concentração inicial do nicosulfuron proveniente da quantificação por CLAE

Observa-se na Tabela 4 que a concentração média do nicosulfuron em solução no tratamento branco é praticamente igual à concentração inicial após o período de agitação



no ensaio de sorção indicando estabilidade do produto. Comparando a concentração do nicosulfuron no sobrenadante de amostras de solo nas profundidades de 0-20 cm e de 20-40 cm observa-se redução de aproximadamente 50% no valor em relação à concentração inicial do produto. Essa redução foi ligeiramente maior nas amostras coletadas na profundidade de 20-40 cm. A redução na concentração do nicosulfuron em solução proveniente das amostras de solo deve-se à retenção do herbicida.

Tabela 4 - Concentração de equilíbrio do nicosulfuron (mg L^{-1}) em solução 0,01 M CaCl_2 após ensaio de sorção em amostras de solo coletadas nas profundidades de 0-20 cm e de 20-40 cm.

Ci (mg L^{-1})	0-20 cm	20-40 cm	Branco
0,0	0,00	0,00	0,00
0,2	0,09	0,06	0,14
0,4	0,20	0,17	0,42
0,6	0,31	0,28	0,64
0,8	0,43	0,38	0,83
1,0	0,54	0,49	1,09

Ci = concentração inicial de nicosulfuron; Branco – solução herbicida sem solo

A retenção do herbicida nicosulfuron nas amostras de solo que receberam calagem utilizando concentração de 0,01 M CaCl_2 , tanto na camada superficial quanto na subsuperficial (Tabela 5), apresentaram valores de concentração média do nicosulfuron em suspensão de, no mínimo, 50% do valor da concentração inicial. Para valores de concentração inicial do nicosulfuron menores, a concentração em suspensão reduziu em até 10 vezes o valor da concentração inicial do produto. Assim como no solo sem calagem, em ambas as concentrações de cloreto de cálcio, os valores de nicosulfuron em suspensão foram menores na camada de 20-40 cm comparativamente com os obtidos na camada de 0-20 cm, indicando maior afinidade do produto com o solo da camada subsuperficial.



Tabela 5 - Concentração de equilíbrio do nicosulfuron (mg L^{-1}) em solução 0,01 M CaCl_2 após ensaio de sorção em amostras de solo com calagem coletadas nas profundidades de 0-20 cm e de 20-40 cm.

Ci (mg L^{-1})	0-20 cm	20-40 cm	Branco
0,00	0,000	0,000	0,000
0,18	0,015	0,016	0,132
0,36	0,143	0,123	0,314
0,54	0,350	0,260	0,479
0,72	0,490	0,374	0,709
0,90	0,577	0,526	0,894

Ci = concentração inicial de nicosulfuron; Branco – solução herbicida sem solo

Por outro lado, nos solos com calagem, a retenção do nicosulfuron utilizando-se solução 0,1 M CaCl_2 nas duas profundidades apresentou redução na concentração do herbicida similar em ambas as profundidades e valores de concentração inicial. A constante de Freundlich para estas amostras de solo com calagem foi de 0,8, em ambas concentrações de cloreto de cálcio e profundidades, à exceção da profundidade de 20-40 cm na concentração de 0,01 M, que apresentou K_f de 1,07. Por outro lado, o solo que não recebeu calagem apresentou valor de K_f de 1,42 e 1,56 para as camadas de 0-20 e 20-40 cm, respectivamente, na concentração de 0,1 M de CaCl_2 . Pelos valores de K_f descritos, observa-se que a calagem promoveu redução da afinidade do herbicida com o solo. Em maiores valores de pH, ocorre maior disponibilidade do herbicida na forma iônica que pode não ter interagido com os coloides do solo. Por outro lado, em solos sem calagem, a molécula do herbicida pode ter apresentado forma molecular ou neutra promovendo maior interação das moléculas com os coloides, especialmente com carbono orgânico. Oliveira Júnior et al. (2001), estudando o efeito das propriedades de vários solos brasileiros na retenção do nicosulfuron, obteve valores de K_d variando de 0,14-1,38 L kg^{-1} , valores estes abaixo dos descritos por Gonzales e Ukrainczyk (1996) para latossolos.



Conclusões

O nicosulfuron apresentou menores valores de concentração em suspensão após ensaio de sorção com solo da camada de 20-40 cm indicando maior retenção do produto nesta profundidade.

A afinidade do herbicida nicosulfuron pelo solo, descrita pelos coeficientes de Freundlich, foi reduzida após a calagem. Os valores de concentração do nicosulfuron em suspensão após ensaio de sorção indicam reduzida influência na retenção do herbicida.

Referências

GREEN, R. E.; KARICHKHOFF, S. W. Sorption estimates for modeling. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. 530 p.

GONZALES, J. M.; UKRAINCZYK, L. Adsorption and desorption of nicosulfuron in soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, p. 1186-1192, 1996.

HYUN, S.; LEE, L. S. Factoring controlling sorption of prosulfuron by variable-charge soils and model sorbents. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 33, p. 1354-1361, 2004.

OLIVEIRA JÚNIOR., R. S. de; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, Oxford, v. 41, p. 97-110, 2001.

OLIVEIRA, M. F. de. **Retenção dos herbicidas Flazasulfuron e Imazaquin em solos de diferentes classes e hidrólise do Flazasulfuron em diferentes valores de pH e temperatura**. 1998. 71 p. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 1998.

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

