

Lixiviação de tebutiurom em colunas de solos coletados em áreas de recarga do Aquífero Guarani

RITA CARLA BOEIRA, MANOEL DORNELAS DE SOUZA, ALINE DE HOLANDA NUNES MAIA, VERA LÚCIA FERRACINI

Embrapa Meio Ambiente – Caixa Postal 69 – Jaguariúna, SP, Brasil – CEP: 13820-000

e-mail: rcboeira@cnpmma.embrapa.br

RESUMO - O Brasil possui um grande manancial de água, o aquífero Guarani, com extensão superior a 100.000 km² de área de recarga direta. Nessas áreas, situam-se muitas vezes extensos cultivos agrícolas, tornando-se imprescindível a avaliação e monitoramento do comportamento de agrotóxicos potencialmente contaminantes desse corpo d'água, como por exemplo o herbicida tebutiurom. Simultaneamente, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos e técnicas expeditos que possibilitem a obtenção de informações ambientais regionais a respeito dos agrotóxicos, as quais, por sua vez, irão alimentar modelos de simulação de riscos potenciais de contaminação. Neste trabalho, comparou-se a eficiência da avaliação da lixiviação de tebutiurom em três solos com diferentes propriedades físico-químicas. Utilizaram-se colunas grandes de solo construídas com PVC, com 15 cm de diâmetro por 80 cm de altura. Os solos foram acondicionados nas colunas, que dispunham de extratores de solução do solo a várias profundidades. A seguir, foram saturados com água, e após drenagem, foi aplicada a solução de tebutiurom. A solução do solo foi, após certo tempo, extraída por sucção durante 24 horas. A determinação de tebutiurom nos extratos lixiviados foi feita por cromatografia líquida. No solo mais arenoso (RQ), o produto foi detectado até 60 cm de profundidade, enquanto que no solo LVdf foi determinado apenas na camada superficial de 0-10cm e no solo LVd lixiviou até 20 cm de profundidade. Além das diferentes capacidades sortivas do solo, o uso das colunas de solo aliado às extrações de solução de solo evidenciaram diferentes riscos no potencial de lixiviação de tebutiurom entre os solos estudados.

diversas técnicas podem ser utilizadas. A possibilidade de se controlar vários fatores que afetam o comportamento dos agrotóxicos nos solos, como por exemplo temperatura e umidade, é uma vantagem relevante favorável a estudos em laboratório, os quais devem ser complementados e validados com avaliações *in loco*. Assim, são clássicas as avaliações referentes à sorção de agrotóxicos em amostras de solos e outros sorventes, visando-se obter dados que auxiliem na descrição deste comportamento, por meio de modelos matemáticos e/ou simulações computacionais mais complexas. A cinética de sorção de agrotóxicos em solos é estudada, em geral, em condições de equilíbrio (*batch*) as quais, porém, não são representativas da lixiviação de agrotóxicos em solos. Por outro lado, a utilização de colunas de solo para avaliação do comportamento sortivo de agrotóxicos em condições de não-equilíbrio é também uma técnica bastante útil e muito informativa. Os estudos dos processos de transporte de solutos no perfil do solo, com colunas de solo, têm a vantagem de possibilitar a obtenção de dados em laboratório com grande aplicabilidade em campo, uma vez que as colunas são preenchidas com as camadas de solo da forma mais próxima possível da condição original em campo (mesmas densidade e umidade), propiciando a lixiviação de agrotóxicos a partir da aplicação de quantidades de água semelhantes às decorrentes de chuvas naturais.

Neste trabalho, avaliou-se o potencial de lixiviação de tebutiurom em colunas de solo, utilizando-se três solos tropicais predominantes na microbacia do Espiraiado, área de recarga do Aquífero Guarani, localizada em Ribeirão Preto, SP, Brasil.

Palavras-Chave: herbicida; adsorção

Introdução

O Aquífero Guarani abastece inúmeras cidades do Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai, na América do Sul. A manutenção desse recurso hídrico requer alternativas técnicas que resultem na recomendação de sistemas de cultivos específicos para os diferentes tipos de solos que se encontram em suas extensas áreas de recarga. Nesses locais, é primordial que o manejo agrícola seja adequado, para que o manancial não seja contaminado por agrotóxicos. Para a avaliação do comportamento de agrotóxicos em ambientes agrícolas,

Material e métodos

Utilizaram-se Latossolo Vermelho distrófico (LVd), Latossolo Vermelho distroférrico (LVdf) e Neossolo Quartzarênico (RQ), coletados de 10 em 10 cm até 80 cm de profundidade no perfil. As amostras de terra fina seca ao ar, passadas em peneira de 2 mm, foram acondicionadas nas colunas na mesma sequência de camadas encontradas a campo, e em densidades semelhantes às encontradas no campo (densidade média

do solo de $1,27 \text{ g cm}^{-3}$ para o LVd, $1,24 \text{ g cm}^{-3}$ para o LVdf e $1,56 \text{ g cm}^{-3}$ para RQ). Na Tabela 1 são apresentados resultados das análises físico-químicas das amostras de solo.

Os testes de lixiviação foram executados em colunas de PVC com 15 cm de diâmetro por 80 cm de altura (Figura 1), utilizando-se uma coluna para cada solo. Após o acondicionamento dos solos nas colunas, e a cada dez centímetros de profundidade das mesmas, foi colocado um extrator de solução do solo, composto por uma cápsula de cerâmica porosa de 12,52 mm ($\frac{1}{2}$ "') colada em um cano de PVC de 12,52 mm ($\frac{1}{2}$ "') com 20 cm de comprimento. O cano foi tampado com rolha de silicone e fez-se um furo de 3,17 mm ($\frac{1}{8}$ "') no seu centro, pelo qual introduziu-se um capilar até o fundo da cápsula. A outra extremidade do capilar foi introduzida numa segunda rolha, a qual continha dois furos e foi fixada na abertura de um frasco de coleta (vidro âmbar de 200 ml). No outro furo dessa rolha foi colocada uma mangueira de silicone de 3,17 mm com 20 cm de comprimento, pela qual efetuou-se vácuo no frasco de coleta com auxílio de bomba elétrica, a uma pressão de sucção de 69 kPa. O solo nas colunas foi previamente saturado com carga hidráulica e fluxo ascendente. Após a saturação, mediu-se a condutividade hidráulica do solo saturado pelo método de Klute [1]. A seguir, deixou-se o excesso de água drenar por ação gravitacional durante três dias (definição teórica para se atingir a capacidade de campo), e então colocou-se no topo de cada coluna 1.000 ml de solução de tebutiurom (1-(5-tert-butil-1,3,4-tiadiazol-2-yl)-1,3-dimetilurea), contendo $10,36 \text{ mg L}^{-1}$ de ingrediente ativo, quantidade equivalente a 2,3 vezes a dosagem usada em campo ($2,5 \text{ kg ha}^{-1}$). O volume de solução utilizado correspondeu a uma lâmina de água de 57 mm. Com base nos valores obtidos para a condutividade hidráulica dos solos saturados, calculou-se o tempo para que a solução atingisse a base de cada coluna. Decorrido esse tempo, foi ligada a bomba de vácuo durante um minuto, iniciando-se a sucção e coleta da solução do solo nos frascos coletores. Após a sucção, o sistema foi fechado com uma pinça e permaneceu sob vácuo por 24 horas, período total em que foi coletada a solução lixiviada a partir das diferentes camadas de solo. Após as extrações, as soluções lixiviadas foram filtradas. No filtrado, foi determinada a concentração de tebutiurom, utilizando-se um cromatógrafo líquido marca Shimadzu modelo LC-10 AD com detector ultravioleta SPD-10AV a 254 nm. A coluna utilizada foi C18 Bondesil (4,6 mm x 25 cm x 5 μm), fluxo de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$, fase móvel MeOH:H₂O (63:37; v/v), e volume de injeção de 20 μL .

Resultados e discussão

Nos três solos, RQ, LVdf e LVd, a solução atingiu a base das colunas 30, 52 e 60 horas, respectivamente, após a aplicação da solução contendo tebutiurom, momento em que foram iniciadas as coletas de solução nos frascos coletores, mantendo-se as mesmas durante 24 horas. Os resultados obtidos no experimento com colunas estão apresentados na Tabela 2. Considerando-se a recuperação do produto nas

primeiras duas camadas (0-10 cm e 10-20 cm) (Tabela 2), observa-se que houve adsorção mais intensa no solo LVdf, que apresenta elevados teores de matéria orgânica e de argila, com retenção aparente de todo o produto aplicado na camada superficial (0-10 cm). O solo LVd, mais argiloso mas com menos matéria orgânica que o solo LVdf, houve menor adsorção de tebutiurom, sem que tenha ocorrido retenção completa do mesmo na camada superficial, já que o produto foi encontrado na solução do solo coletada da camada 10-20 cm de profundidade. O solo RQ, muito arenoso e com pouca matéria orgânica, evidenciou menor capacidade de adsorção de tebutiurom do que os Latossolos, não apenas nas duas camadas superiores, mas também a maiores profundidades.

A recuperação do produto na solução foi de 10,2% do total aplicado nos primeiros 60 cm de profundidade da coluna com o solo RQ, mostrando que 89,8 % do total aplicado ficou retido na coluna. No solo LVdf houve uma recuperação de apenas 0,023%, ficando praticamente todo o produto retido nos primeiros 10 cm de solo da coluna. No solo LVd, 98,96 % do produto aplicado ficou retido nos primeiros 20 cm de solo da coluna. Assim, verifica-se que no solo RQ houve transporte de tebutiurom até 60 cm de profundidade (Tabela 2); no LVd até 20 cm, e no solo LVdf até 10 cm de profundidade. A lixiviação profunda de tebutiurom (150 cm) foi também observada em solos arenosos por Stone *et al.* [2], 66 dias após a aplicação. Observa-se que no LVdf, com elevados teores de carbono orgânico (Tabela 1), não houve lixiviação no perfil além da camada de 0-10 cm de profundidade (Tabela 2). No solo RQ, os teores baixos de matéria orgânica, que implicam em menor adsorção, contribuíram para a lixiviação mais profunda do produto no solo. Estes resultados, obtidos utilizando-se colunas grandes de solo, mostram estreita relação com os dados gerados em condições de equilíbrio (*batch technique*) obtido por Dornelas de Souza *et al.* [3], onde a adsorção prevista pela constante de Freundlich (Tabela 3) ocorreu segundo a seguinte ordem: LVdf > LVd > RQ, nas camadas 0-10 cm e 10-20 cm de profundidade. Nessa metodologia (*batch*), amostras de solo são misturadas a soluções com concentrações crescentes do produto, e após agitação durante 24 horas, assume-se que haja equilíbrio entre as concentrações do produto adsorvido com o produto em solução. A diferença entre a concentração inicial do produto em solução e sua concentração final na solução de equilíbrio é atribuída à adsorção na amostra de solo.

A utilização de colunas de solo é vantajosa, pois representa a lixiviação de pesticidas em condições mais próximas às condições naturais de campo do que a metodologia de avaliação de pequenas amostras de solo em soluções equilibradas, comumente empregada. Assim, as colunas de solo também representam melhor as condições correntes em campo, uma vez que não é necessária a agitação intensa da mistura solo:solução, nem são necessárias as elevadas relações solução:solo empregadas na metodologia do equilíbrio 24-horas em laboratório. Nos experimentos em equilíbrio (*batch*), as condições não são realistas, pois o solo, em geral, não se encontra na forma de uma suspensão diluída, e também

não ocorre agitação durante a lixiviação de pesticidas no perfil. Portanto, dados oriundos apenas de experimentos com essa metodologia não são adequados, por exemplo, à modelagem do transporte de solutos no solo. Além disso, os processos de adsorção nas colunas ocorrem relacionando-se estreitamente à condutividade hidráulica do solo, que é distinta entre os solos e/ou entre as camadas de solo, possibilitando maior semelhança com os processos que ocorrem em condições de campo. Cabe salientar, em especial, que o tempo para que as soluções com o herbicida atingissem a base das colunas diferiram em até 30 horas, conforme o tipo de solo. Tal comportamento possibilitou maior tempo de reação do produto nos Latossolos (52-60 horas) em relação ao solo RQ. Esta propriedade dos solos (condutividade hidráulica) é totalmente desconsiderada quando o estudo é feito em condições de equilíbrio (*batch technique*), onde o tempo de agitação é o mesmo, independentemente do tipo de solo. Assim, a utilização de colunas de solo permite avaliações mais realistas com as condições naturais de campo, e adequadas à modelagem do transporte de agrotóxicos em perfis de solos, uma vez que, em condições de fluxo de solução de solo no perfil, grande parte dos sítios de adsorção não estão acessíveis aos pesticidas. No entanto, o comportamento sortivo pode ser melhor entendido dispondo-se de dados obtidos com a utilização de ambas as metodologias, a serem utilizados conjuntamente em estudos de simulações de risco ambiental. Verificou-se, assim, que o uso das colunas de solo aliado às extrações de solução de solo

evidenciaram diferentes riscos no potencial de lixiviação de tebutiurum entre os solos estudados, bem como diferentes capacidades sortivas dos solos. Conjugada a esta avaliação do risco potencial imediato da lixiviação do produto no solo, as colunas de solos possibilitam também estudos do movimento de agrotóxicos ao longo do tempo, bem como avaliações de biodegradação e/ou volatilização.

Conclusão

Os resultados mostraram que a metodologia utilizada para avaliar a lixiviação de agrotóxicos, com colunas grandes de PVC preenchidas com solo previamente saturado, foi eficiente em discriminar o risco potencial de lixiviação de tebutiurum em solos com diferentes propriedades físico-químicas, a curto prazo.

Referências bibliográficas

- [1] KLUTE, A. Laboratory measurement of hydraulic conductivity of saturated soil. In: BLACK, C.A., ed. Methods of soil analysis. Madison, American Society of Agronomy, 1965. p.210-221.
- [2] STONE, D.M.; HARRIS, A.R. & KOSKINEN, W.C. Leaching of soil-active herbicides in acid, low base saturated sands: worst-case conditions. Environmental Toxicology and Chemistry 12:399-404, 1993.
- [3] DORNELAS DE SOUZA, M.; BOEIRA, R.C.; GOMES, M.A.F.; FERRACINI, V.L.; MAIA, A.H.N. Adsorção e lixiviação de tebutiuron em três tipos de solo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 25:1053-1061. 2001.

Tabela 1. Propriedades dos solos utilizados nas colunas de lixiviação. (K_{sat} =condutividade hidráulica do solo saturado; LVdf=Latossolo Vermelho-distroférrico; LVd=Latossolo Vermelho-distrófico; RQ=Neossolo Quartzarênico).

Solo	Profundidade -- cm --	pH (H ₂ O)	pH (CaCl ₂)	Carbono orgânico ---- g kg ⁻¹ ----	Argila	K_{sat} cm h ⁻¹
LVdf	0-10	5,4	4,8	18,1	620	1,53
	10-20	5,9	5,4	17,0	620	
LVd	0-10	5,7	5,1	11,7	380	1,33
	10-20	5,9	5,3	10,1	380	
RQ	0-10	7,3	6,2	2,8	80	2,67
	10-20	7,3	6,4	2,1	80	

Tabela 2. Massa de tebutirom obtida na solução do solo coletada das colunas de lixiviação, em três solos de Ribeirão Preto/SP, Brasil: Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd), em oito profundidades (total aplicado: 10.360,00 μg).

Prof. (cm)	Solo		
	RQ	LVdf	LVd
	----- μg -----		
10	153,42	2,40	83,16
20	590,00	ND	24,00
30	169,80	ND	ND
40	126,00	ND	ND
50	NC	ND	ND
60	17,10	ND	ND
70	ND	ND	ND
80	ND	ND	ND
TOTAL	1.056,32	2,40	107,16

ND- não detectado. NC- não coletado.

Tabela 3. Estimativa da constante de adsorção de Freundlich (K_f) em três solos e em duas profundidades. (LVdf=Latossolo Vermelho distroférico; LVd=Latossolo Vermelho distrófico; RQ=Neossolo Quartzarênico)

Constante de Freundlich ($\text{mg.kg}^{-1}/(\text{mg.L}^{-1})^N$)					
RQ		LVdf		LVd	
0-10	10-20	0-10	10-20	0-10	10-20
----- cm -----					
0,723	0,786	2,502	2,573	1,584	1,610

Fonte: Domelas de Souza *et al.* [3].

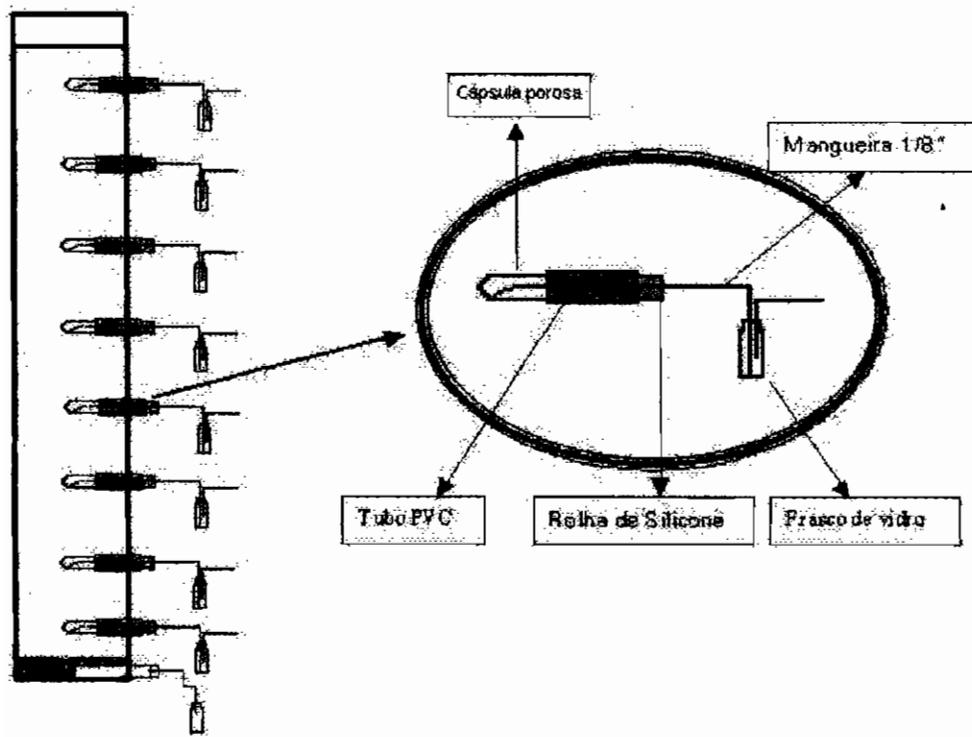


Figura 1. Esquema da coluna utilizada no presente estudo de lixiviação de tebutiuram.