



Adsorção de tebutiurum em solos de área de recarga do Aquífero Guarani no Estado de São Paulo

RITA CARLA BOEIRA, MANOEL DORNELAS DE SOUZA, ALINE DE HOLANDA NUNES MAIA, VERA LÚCIA FERRACINI & MARCO ANTONIO FERREIRA GOMES

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

e-mail: rcboeira@cnpma.embrapa.br

RESUMO - O Aquífero Guarani é um manancial de águas subterrâneas que abastece cidades de médio e grande portes no Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai. Nas áreas de afloramento, ou áreas de recarga, a água das chuvas infiltra-se para as camadas profundas do solo, atingindo a zona saturada. Solos mal manejados nessas áreas podem tornar-se fontes não pontuais de vários poluentes da água, entre os quais os pesticidas. Em Ribeirão Preto-SP há cultivo intensivo de cana-de-açúcar em algumas dessas áreas, aplicando-se o herbicida tebutiurum tanto em pré quanto em pós-emergência. Neste trabalho, estudou-se a adsorção desse herbicida em três solos da Microbacia do Córrego do Espirado, situada nessa cidade: Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho-distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho-distroférico (LVdf), com ajuste de isotermas de adsorção pelo modelo de Freundlich, para duas profundidades: 0-10cm e 10-20cm. Os dados relativos à sorção foram obtidos em laboratório, através do equilíbrio 24-h solo/solução (método *batch equilibration*). O coeficiente de partição K_f variou de 0,723 a 2,573 $\text{mg.kg}^{-1}/(\text{mg.L}^{-1})^N$, sendo as menores estimativas obtidas para o solo arenoso RQ, embora os Latossolos também tenham mostrado baixa capacidade de adsorção de tebutiurum. Os coeficientes de adsorção de Freundlich normalizados para o teor de carbono do solo, K_{OC} , variaram de 135,4 a 374,3 $\text{mg.kg}^{-1}/(\text{mg.L}^{-1})^N$. Os valores de K_{OC} apresentaram menor variação entre os solos (2,8 vezes) do que os correspondentes valores de K_f (3,6 vezes). Houve correlação significativa dos valores de K_f com o teor de carbono orgânico dos solos ($r=0,986$) e também com o teor de argila dos solos ($r=0,995$).

Introdução

O Aquífero Guarani é um manancial de águas subterrâneas que possui área em torno de 1.200.000 km^2 , segundo Cerdeira *et al.* [1] e grandes áreas de afloramento no Brasil. Nesses locais, chamados de áreas de recarga do aquífero, a água das chuvas infiltra-se para as camadas profundas do solo, atingindo a zona saturada. Solos mal manejados nessas áreas podem tornar-se fontes não pontuais de vários poluentes da água, entre os quais os pesticidas. No Município de Ribeirão Preto, SP, há grande preocupação da sociedade

com a gestão desse recurso hídrico, levando a considerações de que a agricultura pode ser uma fonte potencial de poluição do mesmo, dada a ocupação de áreas de recarga com cultivo intensivo de cana-de-açúcar Gomes *et al.* [2]. Nessa cultura, o tebutiurum é recomendado para uso em pré e em pós-emergência, para controle de mono e de dicotiledôneas Rodrigues & Almeida [3]. Nos anos de 1994 a 1998 foi um dos herbicidas mais usados na microbacia do Córrego do Espirado, em Ribeirão Preto, SP, com aplicação média de dosagens de 1,1 kg/ha do ingrediente ativo concentrando-se nos meses de outubro, novembro e dezembro, mas com possibilidade de aplicação em qualquer época do ano Gomes *et al.*[2]. O potencial de contaminação de águas subterrâneas por agrotóxicos depende da mobilidade do produto no solo, que pode ser avaliada de diferentes formas. Uma delas é através da estimativa de parâmetros que podem ser usados como índices relativos de mobilidade, tais como os coeficientes de adsorção (K_d) e os coeficientes de adsorção normalizados para o teor de carbono orgânico do solo (K_{OC}). O tebutiurum apresenta baixos valores de K_d , permitindo eficiente movimentação do produto no perfil do solo Wssa [4]. Trabalhando com dois solos de área típica de recarga do Aquífero Guarani em Ribeirão Preto, SP, Matallo *et al.* [5] também constataram a baixa adsorção de tebutiurum no solo ao aplicar o produto no topo de colunas de lixiviação com 55 cm de comprimento. 47% do total do produto aplicado foram carregados no perfil das colunas com solo arenoso (RQ) e 11% nas colunas com latossolo (LVdq). As coletas foram efetuadas ao longo de um ano após a aplicação de 1,0 kg/ha do produto comercial (contendo 800 g/kg de ingrediente ativo), com as colunas expostas a condições naturais. A baixa adsorção de tebutiurum nesses solos foi novamente determinada por Matallo *et al.* [6]. Os processos de transporte, as transformações e os efeitos biológicos dos herbicidas no solo dependem da retenção dos mesmos às fases sólidas, orgânica e mineral. Esta retenção ocorre devido às ligações químicas ou físicas de adsorção do soluto à superfície sólida, sendo o principal processo de retardamento do movimento de agrotóxicos no perfil do solo (Rao *et al.*

[7]. A adsorção ocorre principalmente na fração húmica do solo Hamaker & Thompson [8], e também nos minerais de argila. Como estes constituintes variam muito com os tipos de solo, o comportamento de um

herbicida também é variável entre solos. Souza *et al.* [9] avaliaram quatro modelos de isotermas de adsorção para o tebutiurum, em três solos na região de Ribeirão Preto, SP, e observaram que o melhor ajuste foi obtido com o modelo de Freundlich, que fornece os valores de K_f - coeficiente de adsorção de Freundlich. Segundo Uscoa [10], a utilização de K_{OC} reduz a variação encontrada nas características adsorptivas de diferentes solos, permitindo que se comparem adsorções relativas de herbicidas no solo. Este trabalho teve como objetivo avaliar isotermas de adsorção de tebutiurum obtidas pelo modelo de Freundlich para três solos com diferentes propriedades texturais coletados em duas profundidades, na Microbacia do Córrego do Espraiado na região de Ribeirão Preto, SP.

Palavras-Chave: solos tropicais; isotermas de Freundlich; herbicida.

Material e métodos

Os solos foram coletados na Microbacia do Córrego do Espraiado, situada em Ribeirão Preto, SP, Brasil, nas camadas de 0-10cm e 10-20cm de profundidade, secas ao ar e peneiradas (2mm), e são classificados como Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho distrófico (LVd) e Latossolo Vermelho distroférrico (LVdf) Embrapa [11]. A adsorção de tebutiurum foi determinada após o equilíbrio das reações de sorção de misturas contendo 5 g de solo e 25 mL de solução do herbicida (em cloreto de cálcio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$), nas seguintes concentrações: 0; 1, 2, 4, 8 e 14 mg L^{-1} , utilizando-se duas repetições. Procedeu-se à agitação horizontal por 24 horas, a 24°C . Após a agitação as amostras foram centrifugadas a $1910g$ durante 10 minutos. Filtrou-se o sobrenadante em membrana filtrante de 47 mm de diâmetro e porosidade $0,45 \mu\text{m}$ (ME 25, Scheleicher & Schul). O filtrado foi analisado utilizando-se cromatógrafo líquido de alta eficiência Shimadzu, modelo LC-10 AD com detector ultravioleta SPD-10AV a 254 nm. Utilizou-se coluna C18 Bondesil ($4,6 \text{ mm} \times 25 \text{ cm} \times 5 \mu\text{m}$), fluxo de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$, fase móvel $\text{MeOH:H}_2\text{O}$ (63:37 v/v), e volume de injeção $20 \mu\text{L}$. A diferença entre as concentrações inicial e final foi considerada como devida à adsorção de tebutiurum ao solo. Os resultados foram expressos como quantidade de herbicida adsorvido por quilograma de solo. A adsorção de tebutiurum nos três tipos de solo foi quantificada utilizando-se o modelo de Freundlich, que apresentou melhor performance em relação aos modelos de isotermas lineares, de Lambert ou de Langmuir (Souza *et al.* [9]). Estimaram-se os coeficientes de Freundlich (K_f) a partir das curvas isotérmicas linearizadas de adsorção representadas pelos modelos lineares do tipo:

$$\ln \left(\frac{X_i}{M} \right) = \ln (K_f) + \frac{1}{n} \cdot \ln (C_{e,i}) + \varepsilon_i$$

onde X_i/M é a quantidade de herbicida adsorvido por unidade de adsorvente M na amostra i , $\ln(K_f)$ o intercepto e $1/n$, o coeficiente angular do modelo que representa um índice de intensidade de adsorção e $C_{e,i}$ é

a concentração do pesticida na solução após o equilíbrio na amostra i Calvet [12]. Os parâmetros dos modelos de regressão linear foram estimados pelo método de quadrados mínimos. A normalização de K_f para teor de carbono orgânico no solo foi feita através da equação $K_{OC} = (K_f / \% \text{ carbono orgânico}) \times 100$.

Resultados e discussão

A precisão os dados experimentais relativos à concentração de tebutiurum na solução de equilíbrio após a condução das reações de sorção foi alta, obtendo-se 1,0% para a média dos coeficientes de variação em cada solo e profundidade. Ajustando os dados ao modelo linear, Souza *et al.* [9] obtiveram estimativas para K_d variáveis de 0,185 a $1,516 \text{ L/kg}$, ordem de grandeza baixa, que indica que o produto é fracamente adsorvido, tornando-se móvel no solo. Com solos da mesma microbacia e ajustando os dados obtidos ao mesmo modelo linear, Matallo *et al.* [6] também observaram baixa adsorção de tebutiurum, obtendo valores de K_d variável de 0,08 a 0,66. Koskinen *et al.* [13] estimaram K_d variando entre 0,002 e $3,6 \text{ L/kg}$ na adsorção de tebutiurum em seis solos arenosos. No entanto, a adsorção de solutos em solos é freqüentemente não-linear, e este comportamento pode ser adequadamente descrito na forma linear pela transformação logarítmica dos dados experimentais, obtendo-se as isotermas de adsorção de Freundlich Hamaker & Thompson [8]. Por essa razão, Souza *et al.* [9] compararam o ajuste dos dados obtidos com os solos deste trabalho aos modelos linear e de Freundlich, considerando este último mais adequado, estatisticamente, para a descrição do processo quantitativo de adsorção. Assim, na figura 1 observam-se os valores experimentais e estimados da quantidade adsorvida do herbicida por kg de solo em função da concentração de equilíbrio. Os valores estimados para os coeficientes K_f nos três solos variaram de 0,723 a 2,573 (tabela 1). Observa-se que houve diferenças entre os três solos, quando comparados numa mesma profundidade, com maior estimativa do coeficiente de Freundlich para o LVdf, seguido do LVd e RQ, embora com pequenas diferenças de magnitude. Para a profundidade, houve efeito somente para o solo LVd; nos outros dois solos, o valor estimado de K_f não apresentou diferenças, com o erro padrão das médias evidenciando sobreposição dos valores estimados.

As equações obtidas (figura 1) permitem observar essas diferenças entre os processos de adsorção nos sistemas estudados, com o solo RQ apresentando K_f cerca de duas a três vezes menor que os demais solos. A declividade nas isotermas de Freundlich (valor N) indica que as mesmas não foram lineares (valores estimados para N menores que 1), com desvio mais intenso da linearidade observado para o RQ ($N=0,397$ e $0,501$, respectivamente, para 0-10 e 10-20cm de profundidade). Wauchope *et al.* [14] ressaltam que a consequência mais importante desse comportamento não linear é a possibilidade de sub ou sobre-estimativas da mobilidade

de agrotóxicos no solo se forem utilizados os valores estimados de K_d (constante de adsorção estimada pelo modelo linear) obtidos em concentrações muito aquém ou muito além daquelas avaliadas em estudos de simulação de sistemas. Dessa forma, verifica-se que no solo RQ pode ocorrer sub-estimação da mobilidade de tebutiurum aplicado em dosagens muito elevadas, se forem utilizados valores de K_d estimados em estudos com baixas concentrações do produto (por exemplo, a partir das concentrações iniciais mais baixas deste experimento: 1,000, 2,000 e/ou 4,000 mg/L de tebutiurum). Analogamente, verifica-se que o uso dos valores de K_d estimados por Souza *et al* [9], que utilizaram concentrações de até 14,000 mg/L, bastante elevadas, sub-estima a capacidade de adsorção em relação ao uso de K_f , quando se consideram aplicações de tebutiurum em quantidades próximas às recomendações do produto (1,1 kg/ha), sobre-estimando sua mobilidade nesse solo. Constata-se, assim, o cuidado necessário no uso do coeficiente de adsorção que estime com a melhor qualidade possível o comportamento observado. Luchini *et al.* [15] também obtiveram baixos valores de K_f trabalhando com o solo RQ coletado na mesma microbacia: $K_f=0,11$. Para o latossolo com textura média utilizado por esses autores (LVq), comparado ao LVd utilizado neste trabalho, também não houve grande magnitude de diferença nesses coeficientes: na profundidade 0-14cm estimaram $K_f=0,40$ e na profundidade 38-50cm, $K_f=0,15$. A aparente disparidade entre resultados obtidos na adsorção, mesmo em solos da mesma microbacia, resulta de complexo número de fatores que afetam a adsorção no sistema solo. Wauchope *et al.* [14] ressaltam o fato de que para que se evidenciem diferenças na sorção de agrotóxicos entre solos é necessário que elas sejam na ordem de pelo menos 10 vezes. Neste experimento, o comportamento do tebutiurum nos solos LVd e LVdf mostrou tendência de adsorção mais elevada que no solo RQ, evidenciando-se o efeito do maior teor de carbono orgânico e de argila nestes dois solos, ao contrário do solo RQ que apresenta alto teor de areia e baixo teor de carbono orgânico (tabela 1). O baixo potencial de adsorção de tebutiurum observado nestes solos sugere ser a microbacia suscetível à indução do comprometimento da qualidade de águas subsuperficiais se não houver manejo adequado dos solos agrícolas, uma vez que um dos mecanismos de alimentação do aquífero se dá por infiltração direta das águas de chuva nestas áreas Rocha [16].

Como os coeficientes de adsorção de um mesmo herbicida podem apresentar uma grande amplitude de variação entre solos (3,6 vezes, neste estudo) devido às diferentes características de adsorção de cada um, utilizam-se os coeficientes K_{OC} ou K_{OM} com a finalidade de se trabalhar com um coeficiente que apresenta menor amplitude e portanto, menor variabilidade (2,8 vezes no presente trabalho) para compararem-se solos diferentes. Mandal & Adhikari [17] mostram que a fração orgânica do solo é o fator mais importante na adsorção de

herbicidas. Neste trabalho, houve correlação linear significativa entre o teor de carbono orgânico no solo ($r=0,986$) e o teor de argila no solo ($r=0,995$) com as constantes K_f , mostrando que o tebutiurum é adsorvido preferencialmente a essas frações. Em solos arenosos, Koskinen *et al.* [13] também obtiveram correlação entre os valores de K_d e o teor de carbono orgânico do solo, obtendo para tebutiurum o valor médio de K_{OC} entre 39 e 22 L/kg. Duncan & Scifres [18] também observaram dependência entre adsorção e teor de argila, além do teor de carbono orgânico. Isso indica que os cuidados com a aplicação em solos com menor teor de carbono orgânico e argila deve ser redobrado, uma vez que a persistência do tebutiurum no solo pode chegar a 11 anos, segundo Johnsen & Morton [19].

Conclusões

Os solos RQ, LVd e LVdf mostraram baixa capacidade de adsorção de tebutiurum.

A adsorção de tebutiurum correlacionou-se positivamente com o teor de carbono orgânico e de argila nos solos, através de relações lineares.

Referências bibliográficas

- [1] CERDEIRA, A.L.; LANCHOTE, V.L.; QUEIROZ, R.C.; GOMES, M.A.F. & UETA, J. 1998. Resíduos de herbicidas em amostras de solo e água de área de cana-de-açúcar no Brasil. In: International Conference on Sustainable Agriculture in Tropical and Subtropical Highlands with special reference to Latin America, 1998, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro: Embrapa Solos. CD-ROM.
- [2] GOMES, M.A.F.; SPADOTTO, C.A. & LANCHOTE, V.L. 2001. Ocorrência do herbicida tebutiuron na água subterrânea da microbacia do Córrego do Espiraiado, Ribeirão Preto/SP. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, 11: 65-76.
- [3] RODRIGUES, B.N. & ALMEIDA, F.S. 1998. *Guia de herbicidas*. Londrina: IAPAR. 648p.
- [4] WSSA Weed Science Society of America. 2002. *Herbicide handbook*. 8th ed. Lawrence: WSSA. 493p
- [5] MATALLO, M.B.; LUCHINI, L.C.; GOMES, M.A.F.; SPADOTTO, C.A.; CERDEIRA, A.L.; MARIN, G.C. 2003. Lixiviação dos herbicidas tebutiuron e diuron em colunas de solo. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, 13: 83-90.
- [6] MATALLO, M.B.; SPADOTTO, C.A.; LUCHINI, L.C. & GOMES, M.A.F. 2005. Sorption, degradation, and leaching of tebutiuron and diuron in soil columns. *Journal of Environmental Science and Health*, 40: 39-43.
- [7] RAO, P.S.C.; NKEDI-KIZZA, P.; DAVIDSON, J.M. & OU, L.T. 1986. Retention and transformations of pesticides in relation to non-point source pollution from croplands. In: GIORGINI, A. & ZINGALES, F. (Eds.). *Agricultural nonpoint sources and pollution: model selection and application*. New York: Elsevier. p.55-77.
- [8] HAMAKER, J.W. & THOMPSON, J.M. 1972. Adsorption. In: GORING, C.A.I. & HAMAKER, J.W. (Eds.). *Organic chemicals in the soil environment*. New York: Marcel Dekker. p.49-144.
- [9] SOUZA, M.D.; BOEIRA, R.C.; GOMES, M.A.F.; FERRACINI, V.L. & MAIA, A.H.N. 2001. Adsorção e lixiviação de tebutiuron em três tipos de solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 25:1053-1061.
- [10] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). 1975. Guidelines for registering pesticides in United States. *Federal Register*, 40: 26881-26888.

- [11] EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 1999. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos. 412p.
- [12] CALVET, R. 1989. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives*, 83: 145-77.
- [13] KOSKINEN, W.C.; STONE, D.M. & HARRIS, A.R. 1996. Sorption of hexazinone, sulfometuron methyl and tebuthiuron on acid, low base saturated sands. *Chemosphere*, 32: 1681-1689.
- [14] WAUCHOPE, R.D.; YEH, S.; LINDERS, J.; KLOSKOWSKI, R.; TANAKA, K.; RUBIN, B.; KATAYAMA, A.; KÖRDEL, W.; GERSTL, Z.; LANE, M. & UNSWORTH, J.B. 2002. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Management Science*, 58: 419-445.
- [15] LUCHINI, L.C.; MATALLO, M.B.; SPADOTTO, C.A.; GOMES, M.A.F.; BARBOSA, C.M. 2003. Aspectos do comportamento dos herbicidas diuron e tebuthiuron em solos de áreas de recarga do aquífero guarani no estado de São Paulo, Brasil - 1. Adsorção In: Congresso LatinoAmericano de Malezas, 16., 2003, Colima, México.
- [16] ROCHA, G.A. 1996. *Mega reservatório de água subterrânea do Cone Sul: bases para uma política de desenvolvimento e gestão*. Curitiba: UFPR/IDRC. 25p.
- [17] MANDAL, A.K. & ADHIKARI, M. 1995. Role of organic matter and sesquioxides in the adsorption of pesticides on soils. *Journal of the Indian Society of Soil Science*, 43: 561-567.
- [18] DUNCAN, K.W. & SCIFRES, C.J. 1983. Influence of clay and organic matter of rangeland soils on tebuthiuron effectiveness. *Journal of Range Management*, 36: 295-297.
- [19] JOHNSEN Jr., T.N. & MORTON, H.L. 1989. Tebuthiuron persistence and distribution in some semiarid soils. *Journal of Environmental Quality*, 18: 433-438.

Tabela 1. Teor de carbono orgânico e argila e estimativas dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f) e do coeficiente de adsorção normalizado para o teor de carbono orgânico (K_{oc}) e de matéria orgânica (K_{OM}) para tebutiuron, em três solos de Ribeirão Preto, SP, em duas profundidades (0-10 cm e 10-20 cm).

Parâmetro	Solo					
	RQ		LVdf		LVd	
	0-10 cm	10-20 cm	0-10 cm	10-20 cm	0-10 cm	10-20 cm
Carbono orgânico ($g\ kg^{-1}$)	2,8	2,1	18,1	17,0	11,7	10,1
Argila ($g\ kg^{-1}$)	80	80	360	360	620	620
K_f ($mg.kg^{-1}/(mg.L^{-1})^N$)	0,723	0,786	2,502	2,573	1,584	1,610
K_{oc} ($L\ kg^{-1}$)	258,21	374,3	138,2	151,4	135,4	159,4
K_{OM} ($L\ kg^{-1}$)	150,62	218,3	80,2	87,8	78,4	92,5

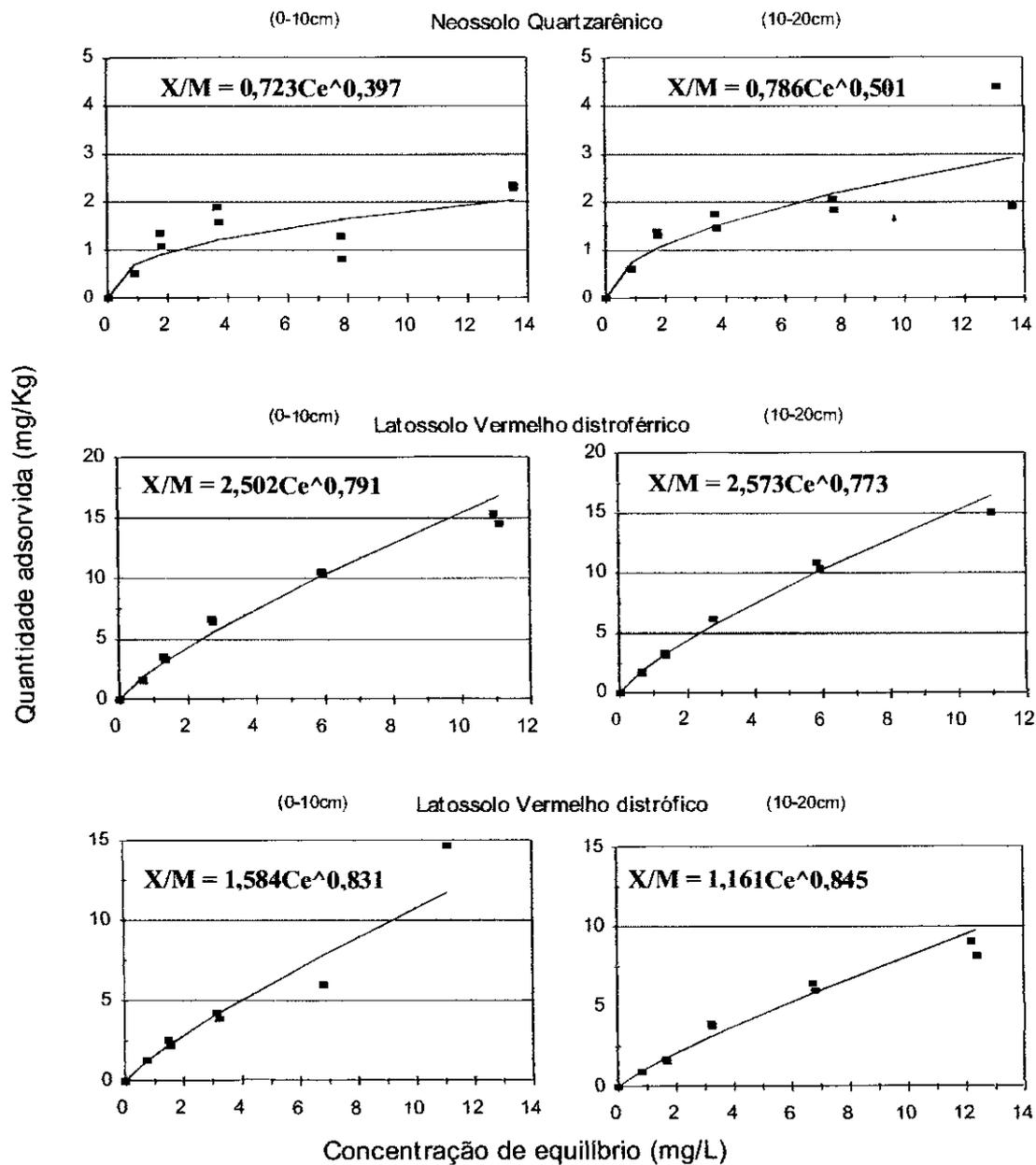


Figura 1. Valores observados (pontos) e estimados (curvas isotérmicas) pelo modelo de Freundlich para adsorção de tebutirom em duas profundidades de três solos da microbacia do Córrego do Espraiado, em Riberão Preto, SP, Brasil: Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd), após equilíbrio 24h solo/solução (*batch technique*).