

**TRANSPORTE DE ATRAZINA EM PARCELAS
DE SOLO SOB CALAGEM E FOSFAGEM E EM
UMA ÁREA DE CULTIVO DE MILHO**

REGIMEIRE FREITAS AQUINO

2008

REGIMEIRE FREITAS AQUINO

**TRANSPORTE DE ATRAZINA EM PARCELAS DE
SOLO SOB CALAGEM E FOSFATAGEM E EM UMA
ÁREA DE CULTIVO DE MILHO**

Tese apresentada à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do Programa
de Pós-Graduação em Ciência do Solo, para a
obtenção do título de "Doutor".

Orientador

Prof. Dr. José Maria de Lima

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL
2008

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Aquino, Regimeire Freitas.

Transporte de atrazina em parcelas de solo sob calagem e
fosfatagem em uma área de cultivo de milho / Regimeire Freitas
Aquino. – Lavras : UFLA, 2008.

100 p. : il.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2008.

Orientador: José Maria de Lima.

Bibliografia.

1. Atrazina. 2. Sorção. 3. Calagem. 4. Fosfatagem. 5.
Lixiviação. 6. Escoamento artificial. I. Universidade Federal de
Lavras. II. Título.

CDD – 632.954

REGIMEIRE FREITAS AQUINO

**TRANSPORTE DE ATRAZINA EM PARCELAS DE
SOLO SOB CALAGEM E FOSFATAGEM E EM UMA
ÁREA DE CULTIVO DE MILHO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, para a obtenção do título de "Doutor".

APROVADA em 29 de setembro de 2008

Pesq. Dra. Jussara Borges Regitano	USP
Prof. Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme	UFLA
Prof. Dr. Mário César Guerreiro	UFLA
Prof. Dr. Renê Luís de Oliveira Rigitano	UFLA

Prof. Dr. José Maria de Lima
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

A Deus,

por mais uma etapa vencida.

OFEREÇO

A minha família,

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras/UFLA e ao Departamento de Ciência do Solo.

À Fapemig, pela concessão da bolsa de estudos e suporte financeiro à pesquisa.

Ao Sr. Adilson e ao Sr. Antônio Claret, proprietários das fazendas de Coqueiral e Três Corações - MG, respectivamente, pela liberação da área para instalação dos experimentos.

Ao professor Dr. José Maria de Lima, pela orientação e ensinamentos.

Ao pesquisador Dr. Renato Fráguas de Carvalho, pela co-orientação, disponibilidade e ensinamentos.

Ao professor Dr. Renê Luis de Oliveira Rigitano, pela disponibilidade de material e ensinamentos.

Ao doutorando em Ciência do Solo, Ciro Augusto de Souza Magalhães, e aos alunos do Laboratório de Conservação do Solo, Vitória, Bethânia, Bruno, Roberta, Gabriela, Pedro, Luiz Gustavo, pelo grande apoio e esforço para a concretização deste trabalho.

A todos os laboratoristas do Departamento de Ciência do Solo, pela dedicação e colaboração com este trabalho e principalmente ao laboratorista, Carlos Antônio Ribeiro, pelo grande esforço e colaboração em todas as etapas do trabalho.

Aos professores Carlos Alberto Silva, Luís Roberto Guimarães Guilherme, Geraldo César de Oliveira, Mário César Guerreiro, pelos preciosos ensinamentos.

Às secretárias do Departamento, Daniela, Maria Alice e Regina, pela amizade, apoio, dedicação.

Aos amigos Adriana, Ana Luiza, Regla, Bruno, Josinaldo e Evaldo, pela força e companheirismo.

Aos amigos Carol, Daniel (Epamig Caldas), Fran, Néia, Nete, Batatinha, Cida, pelos maravilhosos momentos vividos.

À minha mãe, Maria das Graças, e à minha sogra, Maria Tereza, pelo grande apoio.

Ao meu pai, Reginaldo, e ao meu sogro, Fernando, pelo grande apoio.

Aos meus irmãos, Reinaldo e Carolina, pelo amor e carinho.

Aos meus cunhados, Leandro, Paula e Brigitte, pelo amor e ensinamentos.

À minha família, que sempre acreditou em mim e apoiou-me.

Ao meu marido, Gustavo de Faria Freitas, que nos momentos difíceis desta caminhada, esteve sempre presente, meu amor.

À minha filha, Maria Fernanda, o maior presente que Deus me deu, pelos momentos de alegria e descontração, o meu eterno amor.

E a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO GERAL.....	i
GENERAL ABSTRACT.....	ii
CAPÍTULO 1.....	1
1 Introdução Geral.....	1
2 Referencial Teórico.....	3
2.1 Atrazina.....	3
2.2 Dinâmica de pesticidas no solo.....	5
2.3 O fenômeno de sorção e dessorção.....	5
2.4 Quantificação da sorção de pesticidas.....	8
2.5 Mecanismos envolvidos na sorção de pesticidas no solo.....	9
2.6 Importância da matéria orgânica do solo.....	10
2.7 Efeito do pH na sorção de pesticidas.....	11
2.8 Práticas corretivas e manejo da fertilidade do solo: calagem e fosfatagem.	13
2.9 Contaminação de água superficial e subsuperficial por atrazina.....	14
3 Referências Bibliográficas.....	19
CAPÍTULO 2: Dinâmica do herbicida atrazina em parcelas de perdas de solo sob calagem e fosfatagem no município de Coqueiral-MG.....	29
Resumo.....	30
Abstract.....	31
1 Introdução.....	32
2 Material e Métodos.....	34
2.1 Instalação das parcelas de perda de solo.....	34
2.2 Coleta da água do lençol freático e água da enxurrada.....	37
2.3 Coleta dos sedimentos de solo.....	39
2.4 Amostragem de solo do perfil.....	40

2.5 Monitoramentos dos dados climatológicos.....	41
2.6 Caracterização física e química do Argissolo Vermelho-Amarelo.....	43
2.7 Determinação dos parâmetros de sorção da atrazina.....	43
2.7.1 Determinação do tempo de equilíbrio de sorção.....	43
2.7.2 Condições operacionais do CLAE.....	44
2.7.3 Determinação dos coeficientes de Freundlich.....	45
2.8 Extração de atrazina em amostras de solo, sedimento e água.....	46
2.8.1 Extração e purificação nas amostras de solo e sedimentos.....	46
2.8.2 Extração de atrazina nas amostras de água.....	47
2.8.3 Análise em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	48
3 Resultados e Discussão.....	49
3.1 Monitoramento dos dados climatológicos.....	49
3.2 Caracterização física e química do Argissolo Vermelho-Amarelo.....	51
3.3 Ensaio de sorção.....	54
3.3.1 Determinação do tempo mínimo para o equilíbrio de sorção.....	54
3.3.2 Avaliação da sorção da atrazina no perfil do Argissolo Vermelho-Amarelo antes do tratamento.....	56
3.3.3 Sorção da atrazina em amostras de Argissolo Vermelho-Amarelo após calagem e fosfatagem.....	59
3.4 Análise de atrazina em solo, sedimento e água provenientes de parcelas de perda de solo e sob efeito de calagem e fosfatagem.....	62
3.4.1 Resíduo de atrazina no perfil de solo.....	62
3.4.2 Resíduo de atrazina nos sedimentos de erosão.....	65
3.4.3 Resíduo de atrazina em água de enxurrada.....	67
3.4.4 Resíduo de atrazina em água do lençol freático.....	69
4 Conclusões.....	71
5 Referências Bibliográficas.....	72

CAPÍTULO 3: Avaliação da contaminação por atrazina em uma área de cultivo de milho do município de Três Corações-MG.....	76
Resumo.....	77
Abstract.....	78
1 Introdução.....	79
2 Material e Métodos.....	81
2.1 Caracterização da área.....	81
2.2 Coleta e preparo das amostras para o ensaio de sorção.....	82
2.2.1 Ensaio de sorção.....	82
2.3 Coleta e preparo das amostras para análise de atrazina.....	83
2.3.1 Análise de atrazina nas amostras de solo.....	85
2.3.2 Análise de atrazina nas amostras de água do lençol freático.....	85
2.4 Caracterização física e química dos solos.....	85
3 Resultados e Discussão.....	86
3.1 Caracterização física e química dos solos.....	86
3.2 Isotermas de sorção.....	88
3.3 Resíduo de atrazina na área experimental.....	90
3.3.1 Área de várzea - Gleissolo Melânico Tb distrófico.....	90
3.3.2 Área de encosta - Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico.....	93
4 Conclusões.....	98
5 Referências Bibliográficas.....	99

RESUMO GERAL

AQUINO, Regimeire Freitas. **Transporte de atrazina em parcelas de solo sob calagem e fosfatagem e em uma área de cultivo de milho**. 2008. 100p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

Com a realização deste estudo objetivou-se: i) avaliar a dinâmica de atrazina em condições de campo, por meio de medições dos teores desse herbicida em amostras de solo e água, durante uma estação chuvosa, em parcelas de perda de solo sob efeito de calagem e fosfatagem, em área de proteção ambiental no município de Coqueiral, MG e ii) medir o conteúdo de atrazina em solo e água em uma área cultivada com milho, no município de Três Corações, MG. Ambas as áreas situam-se no sul de Minas Gerais. Nas parcelas de perdas de solo, amostras de solo e de água e sedimentos da enxurrada foram coletadas após a aplicação de atrazina e quatorze eventos de chuva. Na área de cultivo de milho, amostras de solo dos terços superior, médio e inferior da encosta, e amostras de solo e água da várzea foram coletadas a 28, 52 e 119 dias após a aplicação de atrazina. Os dados de sorção foram ajustados à isoterma de Freundlich para se determinar o coeficiente de sorção (K_f). A quantificação dos resíduos de atrazina nas amostras de água foi realizada por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), após a extração com diclorometano, com 101% de recuperação e $2 \mu\text{g L}^{-1}$ de limite de detecção do cromatógrafo e $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ de limite de detecção do processo. A extração de atrazina das amostras de solo foi feita com metanol e purificada por meio de cromatografia líquida de camada delgada. A quantificação foi feita também por CLAE, com 91% de recuperação e $4 \mu\text{g L}^{-1}$ de limite de detecção do cromatógrafo e $0,16 \mu\text{g kg}^{-1}$ de limite de detecção do processo. A dinâmica de atrazina foi influenciada pela calagem e pela fosfatagem. No ensaio das parcelas de perda de solo, a atrazina mostrou grande potencial para contaminação de solo e água. A matéria orgânica do solo foi o principal parâmetro que influenciou a sorção de atrazina no solo. A contaminação por atrazina na área de cultivo de milho está relacionada com a posição na encosta. A erosão foi o principal processo de transporte de atrazina na encosta, enquanto a lixiviação foi o principal processo na várzea.

* Comitê Orientador: Prof. José Maria de Lima - UFLA (Orientador) e Renato Fráguas de Carvalho (Co-orientador)

GENERAL ABSTRACT

AQUINO, Regimeire Freitas. **Transport of atrazina in soil plots under liming and phosphate amendments and in a corn-cultivated area.** 2008. 100p. Thesis (Doctorate in Soil Science) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

This study aimed: i) to assess the dynamics of atrazine at field conditions, by measuring this herbicide in soil and water samples during a rainy season, in soil-erosion plots under the effect of liming and phosphate amendments, in an Environmental Protection Area in Coqueiral-MG; and ii) to measure the amount of atrazine in soil and water in a corn-cultivated area in Três Corações-MG; both areas are located at southern Minas Gerais State-Brazil. In the soil erosion plots, soil samples, and samples of water and sediments from runoff were collected after atrazine application and 14 rain events; in the corn-cultivated area, soil samples at high, medium, and low position of the landscape, and soil and water samples from the floodplain were collected at 28, 52 and 119 days after application of atrazine. Sorption data were fitted to Freundlich isotherm in order to determine the sorption coefficient (K_f). Quantification of the herbicide residues in water samples was done by HPLC-UV, after extractions with dichloromethane, with 101% recovery and detection limit of $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$. Extraction of atrazine from soil sample was done with methanol and purified by thin layer chromatography. Quantification was also done by HPLC-UV, with 91% recovery and detection limit of $0.16 \mu\text{g kg}^{-1}$. Dynamics of atrazine was influenced by liming and phosphate; atrazine has a great potential for polluting soil and water, as shown by the erosion-plot results; soil organic matter was the main parameter that affected sorption of atrazine in soil. In the corn-cultivated area, contamination of soil and water by atrazine was closely related to the location in the landscape. More atrazine was found at the lower than the higher position of the landscape, which means that erosion was the main transportation process on the slope area; leaching was the main transportation process in the floodplain area.

* Guidance Committee: Prof. José Maria de Lima - UFLA (Major Professor) and Renato Fráguas de Carvalho

CAPÍTULO 1

1 Introdução Geral

A constante busca por aumento de produtividade na agricultura tem motivado o uso de grandes quantidades de defensivos agrícolas nas culturas, para prevenir ou combater plantas daninhas, pragas e doenças. No Brasil, as vendas de defensivos foram de aproximadamente 6,9 bilhões de dólares em 2008, superando os Estados Unidos¹, ocupando a primeira posição no mundo. O mercado mundial desses produtos aumentou 29% de 2007 para 2008, passando de US\$ 41 bilhões em 2007 para US\$ 52 bilhões em 2008, um aumento recorde, segundo a *Specialists in Business Information - SBI*².

Os defensivos, mesmo quando aplicados diretamente sobre as plantas, podem ter o solo como destino final. A partir daí, esses produtos estão sujeitos ao transporte pelo escoamento superficial da água (“*runoff*”), à lixiviação no perfil do solo ou à volatilização para a atmosfera, além da degradação, que é causada principalmente por micro-organismos do solo. Essas diferentes rotas são influenciadas pela quantidade dos produtos na fase sólida e na solução do solo. Entre os produtos mais vendidos no Brasil, está a atrazina, que é um herbicida seletivo utilizado no controle em pré e pós-emergência de plantas daninhas de diversas culturas agrícolas, como milho, sorgo e cana-de-açúcar.

A atrazina está entre os produtos (pesticidas) mais encontrados em águas do subsolo nos Estados Unidos. Esse produto foi também encontrado na Europa

¹ MercoPress, South Atlantic News Agency - Brazilian agriculture, world's top consumers of pesticides - <http://en.mercopress.com/2009/04/18/brazilian-agriculture-worlds-top-consumers-of-pesticides>

² SBI (Specialists in Business Information) - <http://www.marketwire.com/press-release/Sbi-923879.html>

durante anos, quando seu uso era permitido naquela região. É um produto apontado como responsável por vários tipos de câncer, tendo sido também apontado como responsável pelo hermafroditismo em sapos, entre outros impactos (Ackerman, 2007).

Estudos sobre o destino de pesticidas em solos são particularmente importantes, uma vez que resíduos de alguns defensivos têm sido encontrados no lençol freático, bem como em poços e minas d'água, em áreas agrícolas de vários países, conforme documentado na literatura (Leistra & Boesten, 1989; Domagalski & Dubrovsky, 1992; Walls et al., 1996, Kolpin et al., 1998). A literatura brasileira ainda apresenta informação relativamente escassa nesse campo.

Em vista da grande utilização do herbicida atrazina na agricultura, fazem-se necessárias mais pesquisas acerca de seu comportamento em solos e condições tropicais, para que se possam avaliar os riscos de seu uso. Em virtude disso, com este trabalho, objetivou-se:

- monitorar e avaliar, em campo e em laboratório, a dinâmica de contaminação do herbicida atrazina em parcelas de perdas de solo instaladas em um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico e o efeito da calagem e fosfatagem, em uma Área de Proteção Ambiental-APA, no município de Coqueiral-MG.
- avaliar a presença do herbicida atrazina em um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico e um Gleissolo Melânico Tb distrófico em uma área de cultivo de milho no município de Três Corações-MG, onde ocorre aplicação do herbicida atrazina há onze anos.

2 Referencial Teórico

2.1 Atrazina

A atrazina, nome comum para 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina (Figura 1), é um herbicida da família das s-triazinas na qual se incluem compostos que apresentam na sua estrutura química um anel aromático hexamétrico, simétrico, constituído por três átomos de carbono e três átomos de nitrogênio em posições alternadas. Trata-se de um herbicida seletivo utilizado no controle pré e pós-emergência de plantas daninhas de diversas culturas agrícolas, como milho, sorgo e cana-de-açúcar.

A atrazina é sintetizada quimicamente, tendo sido registrada em 1958 pela empresa CIBA-GEIGY. O seu uso intenso e a mobilidade nos solos têm contribuído para que seja um dos defensivos mais frequentemente detectados em águas de superfícies e subterrâneas na Europa (Cerejeira et al., 2003) e nos Estados Unidos (Boyd, 2000).

Esse herbicida está ainda classificado como um agente tóxico, que desregula o balanço hormonal (Friedmann, 2002), e um agente carcinogênico da classe C; nessa classe, estão incluídos compostos potencialmente cancerígenos para o homem (Biradar & Rayburn, 1995).

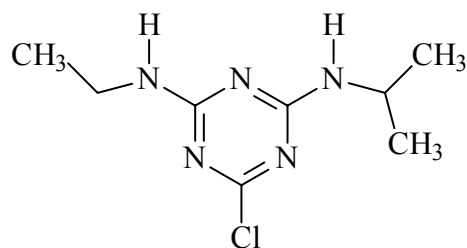


FIGURA 1 Estrutura molecular da atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina).

A atrazina é solúvel em alguns solventes orgânicos, como éter, acetona, benzeno, clorofórmio, etanol e acetato de etila. Trata-se de um composto fracamente básico, cuja estabilidade se deve à configuração eletrônica do anel heterocíclico. A hidrólise ácida ou alcalina da atrazina produz a hidroxiatrazina; e sua solubilidade em água aumenta consideravelmente em soluções com pH menor que 2,0 (Moraes & Rezende, 1998). Algumas propriedades físico-químicas da atrazina estão apresentadas na tabela 1.

Do ponto de vista de degradação, a meia-vida da atrazina varia, dependendo das condições ambientais e das características do solo onde o produto é aplicado, sendo os micro-organismos os principais responsáveis por sua degradação. Esse tempo, segundo Gaynor et al. (1992), varia de 20 a mais de 100 dias, existindo casos, citados na literatura, superiores a 300 dias. De acordo com Walker & Zimdahl (1981), a meia-vida da atrazina em alguns solos varia de, aproximadamente, um mês no período quente - solo úmido (25°C, com umidade do solo na capacidade de campo) - para aproximadamente um ano no período frio - solo úmido (5°C, com umidade do solo a 25% da capacidade de campo).

TABELA 1 Propriedades físico-químicas da atrazina.

Propriedade	Valores para a atrazina
Solubilidade em água (Sw) a 25°C	33 mg L ⁻¹
Densidade	1,187 g cm ⁻³
Peso molecular	215 g mol ⁻¹
Pressão de vapor	3 10 ⁷ mmHg
Ponto de fusão	176°C
Log K _{ow} a 25°C	2,68
pKa a 21°C	1,7
Constante da Lei de Henry	2,48 10 ⁻⁹ atm m ³ mol ⁻¹

Fonte: Rodrigues & Almeida (1995).

2.2 Dinâmica de pesticidas no solo

A interação, permanência ou remoção de pesticidas no solo, bem como a efetiva ação para a qual o produto é aplicado, são aspectos influenciados por diferentes processos físicos, químicos e biológicos. Esses processos geralmente ocorrem simultaneamente, resultando na complexidade dessa relação pesticida-solo. Entre os principais fatores que influenciam esses processos, têm-se (Cheng, 1990; Lavorenti, 1996):

- propriedades físico-químicas dos pesticidas;
- atributos físicos e químicos dos solos;
- características climáticas e geológicas do local;
- práticas de manejo do solo e dos pesticidas.

Quando aplicados ao solo, os pesticidas podem ser degradados em reações químicas, por fotólise ou pela ação de micro-organismos. Entretanto, as moléculas com alta persistência (baixa taxa de degradação) podem permanecer no ambiente sem sofrer qualquer alteração. Essas moléculas estão sujeitas à sorção e a dessorção às partículas do solo, à lixiviação (serem “lavadas” do solo pela água de percolação), podendo atingir os lençóis freáticos ou, ainda, serem levadas pela enxurrada para outras posições na área ou para lagos e outros mananciais hídricos. Nos ambientes aquáticos, os pesticidas podem sofrer sorção (ligar-se a sedimentos por interações químicas e físicas), ou podem ser absorvidos por plantas aquáticas, peixes e outros representantes de fauna aquática (Sanchez et al., 2003).

2.3 O fenômeno de sorção e dessorção

A sorção e dessorção de compostos orgânicos no solo são conceitualmente os processos mais importantes relacionados à contaminação de solo e água por esses compostos (Pierzynski et al., 1994). O termo sorção é

genericamente utilizado para descrever o processo de interação entre as moléculas orgânicas ou inorgânicas, presentes na solução do solo, com as partículas sólidas do solo. Isso representa a passagem de um soluto da fase aquosa para a superfície sólida - sorção, ou da fase sólida para a solução - dessorção. Esse fenômeno é decorrente de uma ou mais das seguintes interações: forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, troca iônica, ligações covalentes, protonação, troca de ligantes, pontes catiônicas, ligações com água e/ou partição hidrofóbica (McBride, 1994; Pierzynski et al., 1994; Lavorenti et al., 2003).

Sorção e dessorção das moléculas orgânicas nos solos são controladas pelas propriedades químicas das moléculas e pelas propriedades de superfície das partículas do solo. Essas propriedades determinam a solubilidade da molécula em água e a tendência dessas moléculas em ser sorvidas a superfícies das partículas do solo. São propriedades dos compostos orgânicos que influenciam sua sorção (McBride, 1994):

- grupos funcionais das moléculas;
- acidez ou basicidade das moléculas;
- tamanho e forma da molécula;
- polaridade e carga da molécula.

Pode-se expressar a sorção de pesticidas em solos na forma do coeficiente de partição (K_d). Esse coeficiente representa a relação linear entre a quantidade do pesticida na fase sólida e a quantidade remanescente na solução do solo, sendo determinado a partir de misturas de solução aquosa do composto com amostra de solo, na condição de equilíbrio (Goring, 1962; Briggs, 1981).

Para Gomes et al. (2002), o K_d é usualmente calculado nos estudos de sorção de herbicidas, considerando-se as interações herbicida-solo não somente como fenômeno de superfície, mas também como fenômeno que ocorre de

maneira homogênea em todo o volume do solo (K_d) ou somente da matéria orgânica (K_{oc}). Segundo Herwing et al. (2001), a isoterma linear é adequada para substâncias pouco ou medianamente solúveis em água (como é o caso da atrazina).

Quanto menor o valor de K_d , maior a quantidade do composto remanescente na solução do solo e, portanto, maior a possibilidade de degradação ou de lixiviação (Schwarzenbach et al., 1993).

A sorção de pesticidas nos solos tem sido também expressa a partir de isotermas de sorção, em que a quantidade sorvida não varia linearmente com a quantidade remanescente em solução. Nesses casos, a isoterma de Freundlich tem sido a mais empregada na química ambiental, principalmente para expressar a sorção de pesticidas em solos; essa relação tem a seguinte expressão (1):

$$C_s = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (1)$$

em que C_s é a concentração do produto na fase sólida (mg kg^{-1}) e C_e é a concentração do produto na fase aquosa (mg L^{-1}), em condição de equilíbrio. Na forma linear da equação, $\log C_s = \log K_f + 1/n \log C_e$, a inclinação da reta é o valor $1/n$ e o intercepto representa o logaritmo do valor de K_f . Quando $1/n$ for igual à unidade, o valor de K_f será o mesmo de K_d . Ambos, então, são tratados como o coeficiente de partição ou distribuição do composto entre as fases sólida e líquida (Sparks, 2003).

A constante K_f , conhecida como constante de Freundlich, representa a intensidade de sorção e tem sido útil na comparação da sorção de diferentes compostos em um determinado solo. A constante $1/n$ expressa a linearidade da curva de sorção em função da concentração do composto na fase aquosa.

A sorção de pesticidas constitui um dos fatores mais importantes que governam o destino dessas moléculas no ambiente, já que pode retardar ou

prevenir o transporte, a transformação e a disponibilidade dos compostos para plantas e organismos do solo (Genuchten & Wagenet, 1989; Wagenet & Rao, 1990). A mobilidade dos compostos está diretamente relacionada à sorção dessas no solo, e quanto menor o valor de K_d (ou K_f), maior será a proporção do composto na solução do solo e maior o seu potencial de lixiviação.

Dessa forma, conhecer a capacidade de sorção dos pesticidas pelos constituintes do solo é fundamental para entender o seu potencial de transporte. Com isso, pode-se prever ou minimizar possíveis problemas de contaminação ambiental.

2.4 Quantificação da sorção de pesticidas

Para a quantificação da sorção de pesticidas ao solo, pode-se utilizar, por exemplo, o método de “batch” (ou batelada) ou ainda metodologias que consideram a condição de não equilíbrio entre a fase sólida e líquida, como é o caso dos ensaios de deslocamento miscível em colunas de solo.

No método em batelada, a quantidade de pesticida sorvida às partículas do solo é determinada pela diferença entre concentrações iniciais em soluções adicionadas ao solo e as respectivas concentrações na solução, após um determinado tempo de agitação da suspensão, tempo esse suficiente para que se atinja o equilíbrio das reações entre a fase líquida e a sólida. Esse tempo depende, entre outros fatores, das características dos pesticidas e do solo. Segundo Green & Karickhoff (1990), para a maioria dos pesticidas, o equilíbrio entre as fases ocorre geralmente em torno de 24 horas.

Esse método tem sido o mais utilizado para quantificar a sorção de pesticidas, por ser razoavelmente simples (Lavorenti et al., 2003). Entretanto, segundo os mesmos autores, ele possui algumas desvantagens, tais como: a baixa precisão para compostos com baixa sorção, pois o erro analítico pode ser maior do que a quantidade de produto sorvida; a relação solo:solução

normalmente utilizada (1:5-1:20), inexistente nas condições de campo; a superfície de contato, que é alterada pela agitação mecânica; e, ainda, o tempo de equilíbrio pode ser inadequado, principalmente em razão das reações com substâncias húmicas, que são mais lentas.

2.5 Mecanismos envolvidos na sorção de pesticidas no solo

Os mecanismos de sorção são caracterizados pelas diferentes forças intermoleculares, que podem atrair moléculas para a interface entre solução aquosa e superfície sólida. Essa proximidade e consequente retenção na superfície das partículas é denominada adsorção. A extensão da adsorção depende do tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente, podendo ser classificada em adsorção física, química e interações hidrofóbicas (Stumm, 1992; Sparks, 2003).

Os processos químicos resultam de interações a pequenas distâncias, que envolvem elevadas energias de sorção e ocorrem em tempos relativamente curtos, tais como as ligações covalentes e as ligações de hidrogênio. Os mecanismos físicos são caracterizados por envolver baixa energia de sorção (menor ou igual a 80 kJ mol^{-1}); estão incluídas nessa categoria as forças de van der Waals e as interações eletrostáticas. A interação hidrofóbica, ou partição hidrofóbica, ocorre com moléculas de baixa solubilidade em água e com maior afinidade pela fração orgânica do solo - essa interação está relacionada à polaridade da molécula, sendo mais intensa quanto menos polar (ou mais neutra) for a molécula (McBride, 1994).

A tendência para interações hidrofóbicas é expressa pela lipofilicidade dos compostos, que é outra característica das moléculas orgânicas, comumente expressa pelo coeficiente de partição dos compostos entre octanol e água (K_{ow}). Esse parâmetro é obtido após a agitação do composto em recipiente contendo octanol e água, separando-se um solvente do outro e quantificando-se o composto em cada solvente; dividindo-se a quantidade encontrada no octanol

pela quantidade encontrada na água, obtém-se o valor de K_{ow} , conforme a equação:

$$K_{ow} = \frac{\text{Concentração do pesticida na fase n-octanol}}{\text{Concentração do pesticida na fase aquosa}} \quad (2)$$

Esse coeficiente representa a hidrofobicidade ou lipofilicidade das moléculas, propriedade determinante do comportamento ambiental do composto após sua aplicação no solo (Bedient et al., 1994).

2.6 Importância da matéria orgânica do solo

A matéria orgânica do solo é constituída por compostos orgânicos de alto peso molecular, como polissacarídeos e proteínas, substâncias mais simples, como açúcares, aminoácidos e outras moléculas pequenas, além de substâncias húmicas. As substâncias húmicas, ou húmus, resultam da degradação química e biológica de resíduos de animais e plantas e da atividade de síntese por micro-organismos (Coleman et al., 1989).

Na sorção de pesticidas no solo, a matéria orgânica exerce papel fundamental devido, entre outros aspectos, à sua elevada capacidade de troca catiônica, grande superfície específica e influência sobre micro-organismos do solo. Diversos autores (Beck & Jones, 1996; Celis et al., 1997; Martin-Neto et al., 2001; Albuquerque et al., 2001; Gomes et al., 2002; Prata, 2002; Lavorenti et al., 2003) sugerem que os principais mecanismos de sorção de herbicidas pela matéria orgânica do solo são pontes de hidrogênio, transferência de carga, forças de van der Waals e partição hidrofóbica. A matéria orgânica do solo é a principal responsável pela sorção de moléculas neutras ou apolares, entre elas os herbicidas (Barriuso et al., 1992; Martin-Neto et al., 2001).

Mesmo para o caso de alguns compostos com características polares, a matéria orgânica desempenha importante papel no processo de sorção, devido à

elevada superfície específica e quantidade de sítios de troca, comparativamente à fração mineral do solo. Além da sorção, a matéria orgânica influencia a persistência dos pesticidas no solo. Certos compostos são rapidamente degradados em solos com elevados teores de matéria orgânica que favorece a atividade de micro-organismos, enquanto outros têm sua taxa de degradação reduzida com o aumento dos teores de matéria orgânica do solo, com menor atividade biológica. (Bollag & Liu, 1990; Lopes et al., 2002).

Vários autores ressaltam que a matéria orgânica representa a principal fonte de sorção para atrazina (Traghetta et al., 1996; Gomes et al., 2002; Prata, 2002; Correia, 2007) e de outros pesticidas (Corrêa, 1996; Suba & Essington, 1999; Regitano et al., 2001; Lopes et al., 2002). Como os solos têm, normalmente, um gradiente decrescente no teor de matéria orgânica da superfície para camadas mais profundas, a fração mineral assume maior importância na sorção dos pesticidas nas camadas subsuperficiais do perfil (Maciel, 2002).

2.7 Efeito do pH na sorção de pesticidas

A influência que o pH do solo exerce sobre a sorção de pesticidas depende das características das moléculas. Esse efeito é particularmente importante para compostos ionizáveis (Procópio et al., 2001), pois determina a proporção entre a quantidade de moléculas dissociadas e não dissociadas. Em alguns estudos, têm-se demonstrado tendência de decréscimo da sorção de pesticidas com o aumento do pH. Para Gao et al. (1998), esse efeito é mais pronunciado no caso das s-triazinas, relativamente a outros grupos de pesticidas. Os mesmos pesquisadores sugerem que a máxima sorção desses compostos ocorre normalmente quando o pH está próximo ao pKa do produto (1,7-2,6), faixa na qual metade das moléculas das triazinas presentes está na forma catiônica e metade na forma não iônica.

No solo, a elevação do pH favorece o aumento das cargas negativas da matéria orgânica e a diminuição na ionização de moléculas de atrazina, fazendo com que a maior parte delas se encontre na forma neutra, reduzindo, conseqüentemente, a sorção. Martin-Neto et al. (1994) mencionam que em condição de pH acima 3, menos de 1% das moléculas da atrazina permanece na forma protonada na solução do solo; entretanto, como o pH próximo às partículas encontra-se cerca de duas unidades menores, há maior proporção de moléculas protonadas próximo à superfície. Na forma neutra, a molécula apresenta maior interação com a matéria orgânica do solo. Nessa forma, a sorção torna-se mais dependente da matéria orgânica, partição hidrofóbica, do que propriamente da fração mineral do solo.

Diversos autores, como Barriuso et al. (1992), Traghetta et al. (1996) e Tao & Tang (2004), sugerem uma menor sorção da atrazina com elevação do pH. Clay et al. (1988) testaram o efeito de modificações do pH do solo sobre a sorção de atrazina e constataram a ocorrência de mudanças no sistema solo-solução que podem afetar a sorção, principalmente em pH menor do que 3. Posteriormente, Clay & Koskinen (1990) demonstraram em seus experimentos que há maior dessorção de atrazina em condições de pH maior que 4. Esses autores concluíram que a menor quantidade de atrazina dessorvida em pH abaixo de 4 se deve aos valores de pH próximos das partículas (aproximadamente 2), no qual cerca de 50% das moléculas de atrazina encontram-se protonadas.

O aumento na quantidade de carbono orgânico dissolvido, também com o aumento do pH, contribui para alterar os parâmetros de adsorção na superfície das partículas, devido à redução na área superficial e perda de sítios com alta energia de adsorção, provavelmente devido à sucessiva lixiviação da matéria orgânica de natureza mais húmica (Jòzefaciuk et al., 1996). Considerando-se esses aspectos, pode-se esperar que a quantidade de moléculas de pesticida

sorvidas a essa fração também aumente em solução e, com isso, elas tenderão a mover-se mais facilmente no perfil do solo, elevando-se o risco de contaminação de águas do lençol freático. Essa lixiviação de moléculas de pesticidas associadas ao carbono orgânico dissolvido tem sido estudada (Enfield, 1985; Enfield & Bengtsson, 1988; Lafrance et al., 1994; Vereecken et al., 2001). No caso específico da atrazina, Vasconcelos (2007) verificou que o aumento do pH e a adubação fosfatada promoveram reduções na quantidade de atrazina em superfície e aumentou sua mobilidade em profundidade no solo.

Estudos de campo realizados por Cerdeira et al. (2005), em Latossolo Vermelho eutroférico sob cana-de-açúcar, seguido de amendoim, em sistema de plantio direto e convencional, no município de Ribeirão Preto (SP), constataram movimento de atrazina em período superior a três anos da aplicação do produto, sendo encontrada atrazina a 1,9 m nas áreas sob plantio direto e 2 m, em área com plantio convencional.

2.8 Práticas corretivas e manejo da fertilidade do solo: calagem e fosfatagem

Solos tropicais necessitam de correção da fertilidade do solo, pois normalmente apresentam, entre outras limitações, acidez elevada, baixo teor de nutrientes e baixa capacidade de troca de catiônica, considerável saturação por alumínio trocável e capacidade substancial de retenção de fosfato (Pavan et al., 1985). Para essas condições edáficas, esses autores ressaltaram a importância das práticas de calagem e adubação fosfatada para a melhoria da fertilidade desses solos.

Além dos benefícios dessas práticas na melhoria das condições químicas do solo, estudos têm mostrado que elas podem também influenciar o comportamento químico das moléculas de pesticidas em solos. Esse efeito se deve à modificação no balanço de cargas na superfície das partículas

influenciando no processo de adsorção das moléculas de pesticidas aos constituintes orgânicos e inorgânicos do solo (Dousset et al., 1995; Arantes, 2005; Plakas et al., 2006). Isso também altera a taxa de degradação biológica (Nakagawa & Andréa, 2000) ou química das moléculas (Andréa et al., 1997) e o transporte para outros compartimentos do ecossistema, a exemplo dos ecossistemas superficiais e subsuperficiais (Oliveira Júnior, 1998; Nóbrega et al., 2005).

2.9 Contaminação de água superficial e subsuperficial por atrazina

A poluição oriunda da atividade agrícola é considerada do tipo difusa, de difícil identificação, monitoramento e, conseqüentemente, controle (Hatfield, 1993; Hatfield et al., 1995; Sperling (1996). Nesse sentido, o monitoramento da qualidade das águas superficiais e subterrâneas em regiões agrícolas submetidas a diferentes tipos de manejo pode auxiliar na escolha de critérios de uso do solo e preservar o recurso água (Pedron et al., 2002).

Na Europa, o limite individual para pesticidas (incluindo atrazina) é de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. A utilização da atrazina na Suíça foi restringida a tratamentos de pré-emergência de plantas daninhas para a cultura do milho (Nair et al., 1993; Busenelli et al., 2000; Gerecke et al., 2002). Em 1991, o produto foi proibido na Alemanha (Dankwart et al., 1995) e, posteriormente, na Itália e na França (Busenelli et al., 2000). Apesar de vários países já proibirem a utilização desse herbicida, a atrazina ainda é um dos produtos mais empregados em todo o mundo (Berg et al., 1995; Biziuk et al., 1996), destacando-se o Brasil.

A *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) estabelece valor máximo de contaminação de $3 \mu\text{g L}^{-1}$ para a atrazina em água. No Brasil, entrou em vigor, a partir de 10/1/2001, a Portaria Nº 1.469, do Ministério da Saúde, intitulada “Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano”, que estabelece limite máximo de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ para o herbicida atrazina na água potável.

A atrazina é o defensivo agrícola mais encontrado em rios e lagos de diversas partes do mundo, como os rios do norte da Austrália, com concentrações de até $15,9 \mu\text{g L}^{-1}$ (Zwieten & Kennedy, 1995); na Eslovênia (Zargorc-Koncam, 1996); na Suíça, no lago Greifensee (Gerecke et al., 2002); na região dos Grandes Lagos, nos Estados Unidos (Miller et al., 2002) e no rio Yang, na China (Jin & Ke, 2002).

A caracterização da água subterrânea quanto à presença de pesticidas tem sido objeto de pesquisa em várias partes do mundo. A maioria das pesquisas é realizada em amostras de água subterrânea proveniente de aquíferos localizados em áreas suscetíveis à contaminação por pesticidas ou que, em função das atividades agrícolas desenvolvidas ao longo do tempo, podem ter poluído esses recursos. Os estudos têm revelado que, em áreas de intensa atividade agrícola, sobretudo quando constituem as zonas de recargas dos aquíferos, é cada vez mais comum a ocorrência de pesticidas na água subterrânea. No Brasil, são ainda escassos os trabalhos que avaliam a presença de fertilizantes e agrotóxicos em áreas de agricultura e, em especial, nas áreas de recarga, onde os aquíferos tendem a serem mais vulneráveis (Zoby, 2008).

Sousa et al. (2004) realizaram caracterização preliminar da presença de pesticidas em amostras de água subterrânea provenientes de poços tubulares, localizados em áreas cultivadas com algodão na região de Primavera do Leste, MT. As análises dos defensivos foram realizadas com base nas técnicas de cromatografia gasosa e cromatografia líquida. Foram detectados: atrazina, metolacoloro, carbofuram, metil paration, imidacloprido e diuron, com concentrações máximas de 0,07; 0,41; 1,08; 0,17; 3,41 e $2,00 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Domagalski & Dubrovsky (1992), analisando pesticidas em amostras de água subterrânea proveniente de aquíferos localizados no vale de São Joaquim, área central na Califórnia (EUA), detectaram a presença de treze pesticidas,

destacando-se a atrazina. Apesar de esse herbicida ser utilizado em todo o vale, sua incidência foi maior nas áreas consideradas mais vulneráveis (porção leste), devido aos tipos de sedimentos, que compreendem os aquíferos, a profundidade do lençol freático e os padrões de aplicação do pesticida.

Kolpin et al. (1995) iniciaram, em 1991, estudo de reconhecimento regional de pesticidas nas águas subterrâneas, em aquíferos porosos com profundidade de até 15 m, na região central dos EUA. Onze pesticidas e dois metabolitos de triazina foram investigados em poços próximos às áreas produtoras de milho e soja. Segundo esses autores, em 28,4% dos 303 poços amostrados, os compostos estavam em concentração maior que $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$, para as amostras coletadas no ano de 1991. Essa mesma concentração foi encontrada em 29% dos 100 poços amostrados em 1992. A frequência de detecção de pesticidas aumentou de 29% para 46%, para os treze compostos examinados, quando foi utilizado outro método analítico mais sensível. Contudo, nenhuma concentração de pesticidas excedeu os padrões atuais de água potável da Agência de Proteção Ambiental dos EUA.

Blanchard & Donald (1997) pesquisaram a contaminação de água subterrânea por pesticida em aquíferos livres em uma área localizada no centro-norte da bacia do Missouri (EUA). Três campos cultivados e 25 poços foram monitorados. Taxas diferentes de atrazina e alaclor foram aplicadas nos lotes e a água dos poços foi amostrada trimestralmente, no período de 1991 a 1996. Atrazina e alaclor foram detectados em, respectivamente, 7,2% (concentração máxima de $0,12 \mu\text{g L}^{-1}$) e 0,4% (concentração máxima de $0,14 \mu\text{g L}^{-1}$). Os pesquisadores concluíram que a variabilidade dos fatores hidrológicos e as propriedades químicas dos herbicidas nos lotes estudados foram mais importantes do que a variação nas taxas dos herbicidas aplicadas.

Dorfler et al. (1997) investigaram a presença de herbicidas do grupo das triazinas em amostras de água subterrânea de aquíferos localizados em áreas

agrícolas dos EUA e de alguns países europeus. As concentrações de atrazina detectadas nas águas subterrâneas dos EUA variaram entre 0,3 e 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Na Itália, na região de Lombardia, concentrações elevadas (acima de 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) de atrazina foram detectadas em amostras de água subterrânea. Análises de amostras de águas subterrâneas provenientes de poços localizados em áreas de pomares na região de Valência (Espanha) detectaram resíduos de s-triazinas após período de grande precipitação. As concentrações alcançaram valores de 1,2; 1,8 e 6,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ para atrazina, terbutilazina e terbumeton, respectivamente.

Juracek & Thurman (1997) investigaram a vulnerabilidade à contaminação de aquífero livre na região central do sul de Kansas (EUA) por meio de análises de atrazina em amostras de água utilizando a técnica de cromatografia gasosa e de massa (GC/MS). Foram coletadas amostras a profundidades de 0 a 1,2; 1,2 a 1,8 e 1,8 a 3,0 m, durante dois períodos: anterior ao plantio da cultura e após a colheita. Foram detectados resíduos de atrazina em, aproximadamente, 75% das amostras. Nas amostras coletadas mais próximo à superfície, as concentrações de atrazina variaram de 0,5 a 12,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Em profundidades intermediárias (1,2 a 1,8 m), a atrazina foi detectada em concentrações geralmente inferiores a 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, o que sugere degradação significativa na zona de raiz. Em profundidades de 1,8 a 3,0 m, as concentrações de atrazina ficaram entre 0,02 a 0,33 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Pinho et al. (2004) estudaram a concentração de resíduo do herbicida atrazina em sedimentos de enxurrada, ao longo de uma zona ripária localizada em área de silvicultura. Os autores encontraram resíduos nas amostras dos sedimentos e constataram que eles reduziram suas concentrações ao longo da encosta; as concentrações encontradas não diferiram quando expostas a diferentes declividades, mas diferiram em relação aos tratamentos com e sem horizonte orgânico, levando os autores a concluir que o comprimento da encosta e a cobertura vegetal são significativos para a contaminação desse herbicida por

sedimentos de erosão. Vários autores demonstraram que a ocorrência de atrazina na água não é constante, mas os picos de contaminação coincidem com os primeiros eventos de chuva após aplicação do herbicida no solo (Tasli et al., 1996 a e b; Gerecke et al., 2002).

Em resumo, o nível de contaminação da água subterrânea, por atrazina, depende das propriedades físico-químicas e biológicas de degradação do composto, do tipo e da localização do solo na paisagem, além do período de aplicação do herbicida no solo.

3 Referências Bibliográficas

ACKERMAN, F. The economics of atrazine. **International Journal of Occupational and Environmental Health**, Attleboro, v. 13, n. 4, p. 441-449, Oct./Dec. 2007.

ALBUQUERQUE, M. A.; SCHAEFER, C. E. G. R.; FOLONI, J. M.; KER, J. C.; FONTES, L. E. F. Mineralização e sorção da atrazina em Latossolo Roxo sob cultivo convencional e plantio direto. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 25, n. 1, p. 179-188, jan./mar. 2001.

ANDRÉA, M. M.; MATALLO, M. B.; TOMITA, R. Y.; LUCHINI, L. C. Effect of temperature on dissipation of ¹⁴C-atrazine in a Brazilian soil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 32, n.1, p. 95-100, jan. 1997.

ARANTES, S. A. C. M. **Sorção de atrazina em solos da bacia do Rio das Mortes e seu movimento em Latossolo Vermelho distroférico sob plantio direto e convencional**. 2005. 78 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

BARRIUSO, E.; FELLER, C.; CALVET, R.; CERRI, C. Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brazilian oxisols. **Geoderma**, Amsterdam, v. 53, n.1-2, p. 155-167, May 1992.

BECK, A. J.; JONES, K. C. The effects of particle size, organic matter content, crop residues and dissolved organic matter on the sorption kinetics of atrazine and isoproturon by a clay soil. **Chemistry**, Oxford, v. 32, n. 12, p. 2345-2358, June 1996.

BEDIENT, P. H.; RIFAI, H. S.; NEWELL C. J. **Ground water contamination: transport and remediation**. New York: Prentice Hall, 1994. 541 p.

BERG, M.; MÜLLER, S. R.; SCHWARZENBACH, R. P. Simultaneous determination of triazines including atrazine and their major metabolites hydroxyatrazine, desethylatrazine, and deisopropylatrazine in natural waters. **Analytical Chemistry**, Washington, v.67, n. 11. p. 1860-1865, June. 1995.

BIRADAR, D. P.; RAYBURN, A. L. Chromosomal damage induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water supplies. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 24, p. 1222-1225, Nov. 1995.

BIZIUK, M.; PRZYJAZNY, A.; CZERWINSKI, J.; WIERGOWSKI, M. Occurrence and determination of pesticides in natural and treated waters. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 754, n. 1/2, p. 103-123, Nov. 1996.

BLANCHARD, P. E.; DONALD, W. W. Herbicide contamination of groundwater beneath claypan soils in North-Central Missouri. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, p. 1612-1621, Nov. 1997.

BOLLAG, J. M.; LIU, S. Y. Biological transformation processes of pesticides. In: CHENG, M. H.; BAILEY, G. W.; GREEN, R. E.; SPENCER, W. F. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 169-204. (SSSA book series, 2).

BOYD, R. A. Herbicides and herbicide degradates in shallow groundwater and the Cedar River near a municipal well field, Cedar Rapids, Iowa. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 248, n. 2-3, p. 241-253, Apr. 2000.

BRIGGS, G. G. Theoretical and experimental relationship between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 29, p. 1050-1059, Sept. 1981.

BUSINELLI, M.; MARINI, M.; BUSINELLI, D.; GGLIOTTI, G. Transport to ground-water of six commonly used herbicides: a prediction for two Italian scenarios. **Pest Management Science**, West Sussex, v. 56, n. 2, p.181-188, Feb. 2000.

CELIS, R.; CORNEJO, J.; HERMOSÍN, M. C.; KOSKINEN, W. C. Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 61, n. 2, p. 436-443, Mar./Apr. 1997.

CERDEIRA, A. L.; SANTOS, N. A. G. dos; PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M. A. F.; LANCHOTE, V. L. Herbicide leaching on a recharge area of the Guarany Aquifer in Brazil. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v. B40, n. 1, p. 159-165, 2005.

CEREJEIRA, M. J.; VIANA, P.; BATISTA, S.; PEREIRA, T.; SILVA, E.; VALÉRIO, M. J.; SILVA, A.; FERREIRA, M.; FERNANDES, A. M. S. Pesticides in Portuguese surface and ground waters. **Water Research**, New York, v. 37, n. 5, p. 1055-1063, Mar. 2003.

CHENG, H. H. Pesticide in soil environment: an overview. In: CHENG, M. H.; BAILEY, G. W.; GREEN, R. E.; SPENCER, W. F. **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 1-5. (SSSA book series, 2).

CLAY, S.A.; KOSKINEN, W.C. Adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine, and s-glutathione atrazine on two soils. **Weed Science**, Chamoaign, v. 38, p. 262-266, 1990.

CLAY, S. A.; KOSKINEN, W. C.; ALLMARAS, R. R.; DOWDY, R. H. Differences in herbicide adsorption on soil using several soil pH modification techniques. **Journal of Environmental Science Health - Part B**, New York, v. B23, n. 6, p. 559-573, 1988.

COLEMAN, D. C.; OADES, J. M.; UEHARA, G. **Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems**. Hawaii: University of Hawaii, 1989. 247 p.

CORRÊA, M. M. **Mobilidade e retenção do inseticida-nematicida sulfona de aldicarbe em colunas de solos de regiões produtoras de batata de Minas Gerais**. 1996. 76p. Dissertação (Mestrado em Irrigação e Drenagem) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

CORREIA, F. V.; MACRAE, A.; GUILHERME, L. R. G.; LANGENBACH, T. Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brasil. **Chemosphere**, Oxford, v. 67, n. 5. p. 847-854, Mar. 2007.

DANKWART, A.; PULLEN, S.; RAUCHALLES, S.; KRAMER, K.; JUST, F.; BERTOLD, H. Atrazine residues in soil two years after the atrazine ban. A comparison of enzyme immunoassay with HPLC. **Analytical Letters**, New York, v. 28, n. 4, p. 621-634, Apr. 1995.

DOMAGALSKI, J. L.; DUBROVSKY, N. M. Pesticide residues in ground water of the San Joaquin Valley, California. **Journal of Hidrology**, New Zealand, v. 130, n. 1/4, p. 299-338, Jan. 1992.

DORFLER, U.; FEICHT E. A.; SCHEUNERT, I. S-Triazine residues in groundwater. **Chemosphere**, Oxford, v. 35, n. 1-2, p. 99-106, July 1997.

DOUSSET, S.; MOUVET, C.; SCHIAVON, M. Leaching of atrazine and some of its metabolites in undisturbed field lysimeters of three soil types. **Chemosphere**, Oxford, v. 30, n. 3, p. 511-524, Feb. 1995.

ENFIELD, C. G. Chemical transport facilitated by multiphase flow systems. **Water Science Technology**, Oxford, v. 17, n.9, p. 1-12, 1985.

ENFIELD, C. G.; BENGTSSON, G. Macromolecule transport of hydrophobic contaminants in aqueous environments. **Ground Water**, Westerville, v. 26, n. 1, p. 64-70, Jan. 1988.

FRIEDMANN, A. S. Atrazine inhibition of testosterone production in rat males following peripubertal exposure. **Reproductive Toxicology**, Limerick, v. 16, n. 3, p. 275-279, May/June 2002.

GAO, J. P.; MAGUHN, P.; SPITZUER, P.; KETRUP, A. Sorption of pesticide in sediment of the teufelsweiher pond (Southern Germany). I: equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. **Water Research**, Oxford, v. 32, n. 7, p. 1662-1672, July 1998.

GAYNOR, J.D.; MACTAVISH, D.C.; FINDLAY, W.I. Surface and subsurface transport of atrazine and alachlor from a Brookston clay loam under continuous corn production. **Archives of Environmental Contamination and Technology**, New York, v. 23, n. 2, p. 240-245, Aug. 1992.

GENUCHTEN, M. T. van; WAGENET, R. J. Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation. I: theoretical development and analytical solutions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 53, p. 1303-1310, 1989.

GERECKE, A. C.; SCHÄRER, M.; SINGER, H. P.; MÜLLER, S. R.; SCHWARZENBACH, R. P.; SÄGESSER, M.; OCHSTEIN, U.; POPOW, G. Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through waste water treatment plants-Current situation and reduction potential. **Chemosphere**, Oxford, v. 48, p. 307-315, July 2002.

GOMES, J.; DICK, D. P.; SOUZA, R. F. Sorção da atrazina em Cambissolo Húmico do Rio Grande do Sul sob vegetação nativa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 26, n. 2, p. 521-528, abr./jun. 2002.

GORING, C. A. I. Control of nitrification by 2-chloro-6-(trichloro-methyl) pyridine. **Soil Science**, Maryland, v. 93, n. 3, p. 211-218, Mar. 1962.

GREEN, R. E.; KARICKHOFF, S. W. Sorption estimatis for modeling. In: CHENG, M. H.; BAILEY, G. W.; GREEN, R. E.; SPENCER, W. F. (Ed.) **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 79-102. (SSSA book series, 2).

HATFIELD, J. L. Sustainable agriculture: impacts on non-point pollution. **Water Science Technology**, Londres, v. 28, n. 3/5, p. 415-424, 1993.

HATFIELD, J.L.; JAYNES, D.B.; BURKART, M.R. A watershed study to evaluate farming practices on water quality. In: NATIONAL AGRICULTURAL ECOSYSTEM MANAGEMENT CONFERENCE, 1995, New Orleans. **Proceedings...** West Lafayette: Conservation Technology Information Center, 1995. p. 127-153.

HERWIG, U.; KLUMPP, E.; NARRES, H. D.; SCHWUGER, M. J. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 18, n. 5/6, p. 211-222, May 2001.

JIN, R.; KE, J. Impact of atrazine disposal on the water resources of the Yang river in Zhangjiakou area in China. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 68, p. 893-900, 2002.

JÓZEFACIUK, G.; WSKA, Z. S.; HAJNOS, M. W.; HOFFMANN, C.; RENGGER, M. Large effect of leaching of DOC on water adsorption properties of a sandy soil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 74, n. 1-2, p. 125-137, Nov. 1996.

JURACEK, K.E.; THURMAN, E. M. Assessing aquifer contamination risk using immunoassay: trace analysis of atrazine in unsaturated zone sediments. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, p. 1080-1089, 1997.

KOLPIN, D. W.; BARBASH, J. E.; GILLION, R. J. Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: initial results from the National Water-Quality Assessment Program. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 32, n. 5, p. 558-566, May 1998.

KOLPIN, D. W.; GOOLSBY, D. A.; THURMAN, E. M. Pesticides in near-surface aquifers: an assessment using highly sensitive analytical methods and tritium. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 24, p. 1125-1132, 1995.

LAFRANCE, P.; MARINEAU, L.; PERREAULT, L.; VILLENUEVE, J. P. Effect of natural dissolved organic matter found in groundwater on soil adsorption and transport of pentachlorophenol. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 28, n. 18, p. 2314-2320, 1994.

LAVORENTI, A. Comportamento dos herbicidas no meio ambiente. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO, 1996, Campinas. **Anais...** Jaguariúna: EMBRAPA-CNPMA, 1996. p. 81-115.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos – Fundamentos. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M.; LOPES, A. S.; ALVAREZ V., V.H. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v. 3, p. 335-400.

LEISTRA, M.; BOESTEN, J. J. T. I. Pesticide contamination of groundwater in Western Europe. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 26, n. 3/4, p. 369-389, 1989.

LOPES, N. P.; QUEIROZ, M. E. L. R. de; NEVES, A. A. Influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida triadimenol pelo solo. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 544-547, jul./ago. 2002.

MACIEL, G. **Avaliação do movimento do herbicida simazina em colunas de solo LV (Latossolo Vermelho Escuro)**. 2002. 67 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

MARTIN-NETO, L.; TRAGHETTA, D. G.; VAZ, C. M.P.; REGITANO, J. B. Sorption interactions between imazaquin and a humic acid extracted from a typical Brazilian oxisol. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 2, p. 520-525, Mar./Apr. 2001.

MARTIN-NETO, L.; SPOSITO, G.; VIEIRA, E.M. Mechanism of atrazine sorption by humic acids: a spectroscopic study. **Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 11, p. 1867-1873, 1994.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406 p.

MILLER, S. M.; SWEET, C. W.; DEPINTO, J. V.; HORNBUCKLE, K. C. Atrazine and nutrients in precipitation: results from the lake Michigan mass balance study. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 34, p. 55-61, 2002.

MORAES, S. L.; REZENDE, M. O. O. Comportamento sortivo dos herbicidas s-triazinas em solo e em ácidos húmicos. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 8, p. 157-170, jan./dez. 1998.

NAIR, D. R.; BURKEN, J. G.; LICHT, L. A.; SCHNOOR, J. L. Mineralization and uptake of triazine pesticide in soil-plant systems. **Journal of Environmental Engineering**, New York, v. 119, p. 842-854, 1993.

NAKAGAWA, L. E.; ANDRÉA, M. M. Degradação e formação de resíduo não extraíveis ou ligados do herbicida atrazina em solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 8, p. 1509-1515, ago. 2000.

NÓBREGA, J. C. A.; LIMA, J. M.; GUERREIRO, M. C.; RIGITANO, R. L. O.; MORENO, S. A. C. Retenção do fungicida triadimenol em Latossolos em razão da calagem e da fosfategem. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, n. 5, p. 503-511, maio 2005.

OLIVEIRA JÚNIOR, R. S. **Relação entre propriedades química e físicas do solo e sorção, dessorção e potencial de lixiviação de herbicidas**. 1998. 83p. Tese (Doutorado em Fitotecnia) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

PAVAN, M. A.; BINGHAM, F. T.; PRATT, P. F. Chemical and mineralogical characteristics of selected soils of the State of Parana, Brazil. **Turrialba: revista interamericana de ciencias agrícolas**, San Jose, v. 35, n. 2, p. 131-139, 1985.

PEDRON, F. A.; DALMOLIN, R. S. D.; AZEVEDO, A. C.; KAMINSKI, J. Solos urbanos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 34, n. 5, p. 1647-1653, 2002.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soils and the environmental quality**. Boca Raton: Lewis, 1994. 313 p.

PINHO, A. P.; MATOS, A. T.; COSTA, L. M.; LAWRENCE, A. M.; JACKSON, R. C.; WHITE, W.; MARTINEZ, M. A. Retenção de atrazina, picloram e caulinita em zona ripária localizada em área de silvicultura. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, MG, v. 12, n. 4, p. 260-270, 2004.

PLAKAS, K. V.; KARABELAS, A. J.; WINTGENS, T.; MELIN, T. A study of selected herbicides retention by nanofiltration membranes - the role of organic fouling. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 284, p. 291-300, 2006.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. 2002. 149p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luís de Queiroz”, Piracicaba.

PROCÓPIO, S. O.; PIRES, F. R.; WERLANG, R. C.; SILVA, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; NEVES, A. A.; MENDONÇA, E. S.; SANTOS, J. B.; EGREJA FILHO, F. B. Sorção do herbicida atrazina em complexos organominerais. **Planta Daninha**, Londrina v. 19, n. 3, p. 391-400, set./dez. 2001.

REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L.; LAVORENTI, A.; PACOVSKY, R. S. Transformation pathways of ¹⁴C-chlorothalonil in tropical soils. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 40, p. 295-302, 2001.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 3.ed. Londrina: IAPAR, 1995. 696 p.

SANCHES, S. M.; SILVA da, C. H. T. P. da; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. **Pesticidas: revista ecotoxicológica e meio ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 53-58, jan./dez. 2003.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry**. New York: J. Wiley, 1993. 681 p.

SOUZA, V.; CARBO, L.; DORES, E. F. G. C.; RIBEIRO, M. L.; VECCHIATO, A. B.; WEBER, O. L. S.; PINTO, A. A.; SPADOTTO, C. A.; CUNHA, M. L. F. Determinação de pesticidas em águas de poços tubulares em áreas de cultura de algodão na microrregião de Primavera do Leste, Mato Grosso. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 13., 2004, Cuiabá. **Anais...** Cuiabá: ABAS, 2004. CD-ROM.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. California: Academic, 2003. 352 p.

SPERLING, M. von. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto**. 2.ed. Belo Horizonte: DESA, 1996. 243 p.

STUMM, W. **Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems**. New York: J. Wiley, 1992. 428 p.

SUBA, J. D.; ESSINGTON, M. E. Adsorption of fluometuron and norflurazon: effect of tillage and dissolved organic carbon. **Soil Science**, Baltimore, v. 164, n. 3, p. 145-155, Mar. 1999.

TAO, Q.; TANG, H. Effect of dye compounds on the adsorption of atrazina by natural sediment. **Chemosphere**, Oxford, v. 56, n. 1, p. 31-38, 2004.

TASLI, S.; RAVANEL, P.; TISSUT, M.; THONY, J.; GARINO, B. Atrazine movement and dissipation in a sandy loam soil under irrigation: an immunoenzymatic study. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 56, p. 359-366, 1996.

TRAGHETTA, D. G.; VAZ, C. M. P.; MACHADO, S. A. S.; CRESTANA, S.; VIEIRA, E. M.; MARTIN-NETO, L. **Mecanismos de sorção da atrazina em solos: estudos espectroscópicos e polarográficos**. Brasília: Embrapa, 1996. p. 1-7. (Comunicado técnico, 14).

VASCONCELOS, F. C. W. **Transporte de atrazina influenciado por calagem e adubação fosfatada em ambientes de latossolos da Bacia do Rio das Mortes (MG)**. 2007. 119 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

VERECKEN, H.; NITZSCHE, O.; SCHULZE, M. Analysis of the transport of hydrophobic organic xenobiotics in the presence of dissolved organic carbon using soil column experiments. In: CLAPP, C. E.; HAYES, M. H. B.; SENESI, N.; BLOON, P. R.; JARDINE, P. M. **Humic substances and chemical contaminants**. Madison: Soil Science Society of America, 2001. p. 449-470.

WAGENET, R. J.; RAO, P. S. C. Modeling pesticide fate in soils. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticide in the soil environment: processes, impacts and modeling**. Madison: SSAA, 1990. p. 351-399.

WALKER, A.; ZIMDAHL, R. L. Simulation of the persistence of atrazine, linuron and metolachlor in soil at different sites in the USA. **Weed Research**, Oxford, v. 21, p. 255-265, 1981.

WALLS, D.; SMITH, P. G.; MANSELL, M. G. Pesticides in groundwater in Britain. **International Journal of Environmental Health Research**, Abingdon, v. 6, p. 55-62, 1996.

ZARGORC-KONCAN, J. Effects of atrazine and alachlor on self-purification processes in receiving streams. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 33, p. 181-187, 1996.

ZOBY, J. L. G. Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 15., 2008, Natal. **Anais...** Natal: ABAS, 2008.

ZWIJNTEN, L. van; KENNEDY, I. R. Rapid degradation of atrazine by *Rhodococcus* sp. N186/21 and by an atrazine perfused soil. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 43, p. 1377-1382, 1995.

CAPÍTULO 2

DINÂMICA DO HERBICIDA ATRAZINA EM PARCELAS DE PERDAS DE SOLO SOB CALAGEM E FOSFATAGEM NO MUNICÍPIO DE COQUEIRAL-MG

Resumo

Neste capítulo objetivou-se avaliar, em nível de campo e laboratório, a dinâmica do herbicida atrazina no solo, por meio de parcelas de perdas de solo instaladas em um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico sob a influência de calagem e adubação fosfatada. O experimento foi instalado em uma Área de Proteção Ambiental - APA, no município de Coqueiral-MG. As parcelas experimentais foram construídas em terço inferior de encosta, com 3% de declividade, distante 20 metros de uma várzea. O período de monitoramento das parcelas foi de 18/10/2007 a 10/04/2008, correspondendo à estação chuvosa para a região. As isotermas de sorção foram ajustadas ao modelo proposto por Freundlich. A quantificação dos resíduos de atrazina nas amostras de água foi realizada por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), após a extração com diclorometano, com 101% de recuperação e $2 \mu\text{g L}^{-1}$ de limite de detecção do cromatógrafo e $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ de limite de detecção do processo. A extração de atrazina das amostras de solo foi feita com metanol e purificada por meio de cromatografia líquida de camada delgada. A quantificação foi feita também por CLAE, com 91% de recuperação e $4 \mu\text{g L}^{-1}$ de limite de detecção do cromatógrafo e $0,16 \mu\text{g kg}^{-1}$ de limite de detecção do processo. Concluiu-se que a dinâmica do herbicida foi influenciada pelos tratamentos de calagem e fosfatagem e que a atrazina apresenta potencial poluidor de solo e água superficial e subsuperficial, com ou sem os tratamentos com calagem e fosfatagem.

Palavras-chave: erosão, contaminação, pesticidas.

Abstract

This study aimed to evaluate the dynamics of atrazine that was applied to soil, in a dystrophic Red-Yellow Argisol under the effect of liming and phosphate amendment. The experiment was installed in an Environmental Protection Area, Coqueiral-MG. The experimental plots were in the lower part of a landscape with 3% slope, 20 meters away from a floodplain. The monitoring period was from Oct. 18th 2007 to Apr. 10th 2008, which corresponded to the rainy season for this region. Sorption isotherms were adjusted to the Freundlich equation. Quantification of atrazine residues in samples of water was carried out through extractions with dichloromethane and analysis by HPLC-UV, with 101% recovery and detection limit of 0.01 $\mu\text{g L}^{-1}$. The extraction from soil sample was done with methanol followed by thin layer chromatography. Quantification was also done by HPLC-UV, with 91% recovery and detection limit of 0.16 $\mu\text{g kg}^{-1}$. It was concluded that liming and phosphate amendments influenced the dynamics of atrazine and that this herbicide has the potential to pollute groundwater and surface water, even with no liming or phosphate in these plots.

Keywords: erosion, contamination, pesticides.

1 Introdução

Ao longo dos anos, a agricultura mundial cresceu em produtividade e em área plantada, acompanhada pelo uso intenso dos defensivos agrícolas. A utilização de defensivos é prática necessária para a redução do trabalho e a melhoria da produtividade em áreas agrícolas. Entretanto, o uso inadequado desses produtos e a falta de conhecimentos detalhados de suas ações e efeitos no ambiente podem levar à contaminação do solo, águas superficiais e águas subterrâneas.

Entre os defensivos agrícolas utilizados da agricultura, os herbicidas merecem destaque. O grupo das triazinas, presente em 30% da produção mundial de herbicidas, é utilizado no controle em pré e pós-emergência das plantas daninhas em culturas de milho, cana-de-açúcar, soja, trigo, feijão e laranja, entre outros (Rodrigues & Almeida, 2005).

O controle químico de plantas daninhas é responsável por grande parte da contaminação de solos e água. Uma pequena fração dos pesticidas utilizados no campo atinge o alvo específico, enquanto o restante da aplicação tem potencial para se mover no ambiente (Ueta et al., 2001).

Ao atingir o solo, essas moléculas podem ser transportadas para outros locais ou sofrer degradação. A degradação pode ocorrer rapidamente ou demorar meses ou anos, para compostos altamente persistentes. As moléculas da atrazina apresentam propriedades físico-químicas que lhes conferem persistência no ambiente. Essa persistência pode ser influenciada pela taxa de mineralização, pela dinâmica do fluxo hídrico, pelos atributos e propriedades do solo (Prata et al., 2001) e pelas práticas de manejo do solo (Lima, 2004; Arantes, 2005; Vasconcelos, 2007).

Por possuir meia vida que varia de 30 a 168 dias (Queiroz & Monteiro, 2000), podendo chegar a bem mais que isso, a atrazina é um dos produtos que podem provocar contaminação de lagos, rios e fontes de água subterrânea. Essa última é uma das mais importantes, visto que os métodos habituais de tratamento da água, normalmente, não são capazes de remover os resíduos desse composto (Sperling, 1996).

Além do emprego de pesticidas, para cultivos de elevada produtividade em grande parte dos solos tropicais, são necessárias práticas corretivas e de manejo da fertilidade. Esses solos correspondem à maioria dos solos do território brasileiro, que apresentam, entre outras limitações, acidez elevada, baixo teor de nutrientes, baixa capacidade de troca catiônica, considerável saturação por alumínio trocável e elevada capacidade de retenção de fósforo.

Nessas condições, diversos autores ressaltam a importância das práticas de calagem e adubação fosfatada para a melhoria da fertilidade dos solos. Entretanto, estudos têm mostrado que essas mesmas melhorias podem influenciar o comportamento químico das moléculas de pesticidas, pois, ao modificarem o balanço de cargas na superfície de partículas minerais e, principalmente, orgânicas, influenciam no processo de adsorção das moléculas de pesticidas aos colóides do solo (Vasconcelos, 2007).

Com base nesses aspectos, este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o deslocamento de atrazina por escoamento superficial e lixiviação do herbicida no solo, por meio de parcelas de perdas de solo instaladas em um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico, sob efeito de calagem e adubação fosfatada.

2 Material e Métodos

2.1 Instalação das parcelas de perda de solo

O experimento foi instalado em uma área de proteção ambiental (APA), no município de Coqueiral, MG, e as análises de laboratório foram realizadas no Departamento de Ciência do Solo, Setor de Manejo e Conservação do Solo e da Água, da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

As parcelas experimentais para avaliação da dinâmica da atrazina foram montadas em terço inferior de encosta com 3% de declividade, em Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico, distante 20 metros de uma várzea. O período de monitoramento das parcelas foi de 18/10/2007 a 10/04/2008, correspondendo à estação chuvosa para a região.

Foram instaladas doze parcelas, com dimensões de 2 x 10 m (Figuras 1 e 2), com quatro tratamentos e delineamento em blocos casualizados, distribuídos conforme apresentado na tabela 1.

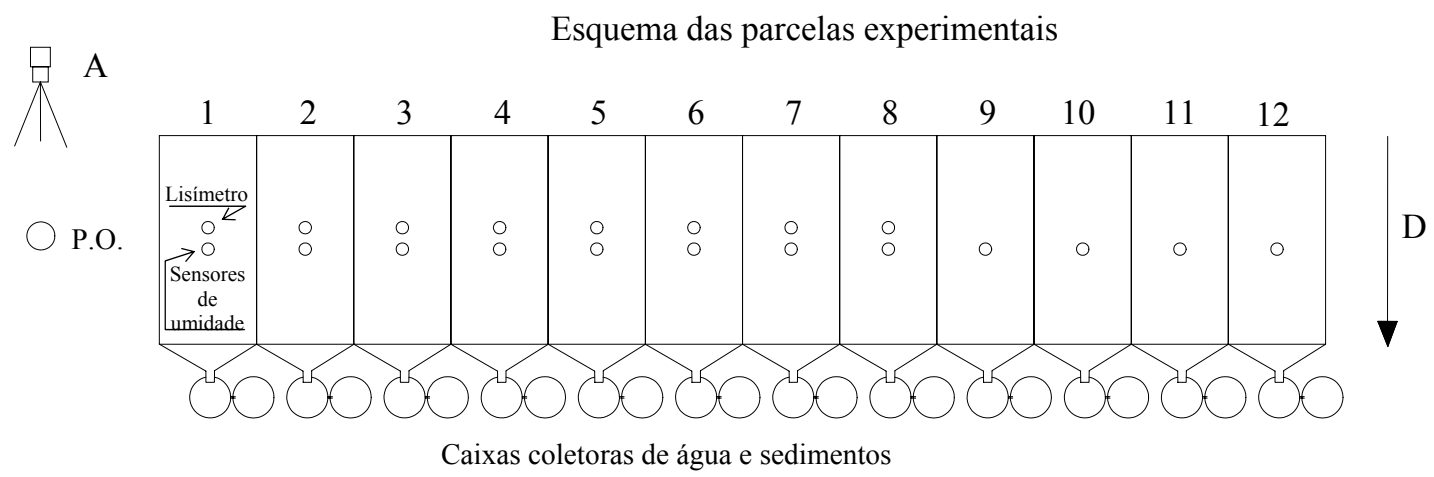
A área na qual foram instaladas as parcelas é utilizada com pastagem há mais de dez anos, sem aplicação do herbicida em estudo. Antes da construção das parcelas, o solo foi arado e gradeado até 20 cm de profundidade. Após a instalação dos divisores e dos sistemas coletores de enxurrada nas parcelas, foram aplicados os tratamentos de calagem e fosfatagem. A calagem foi realizada com aplicação a lanço e incorporação até cinco centímetros com enxada, na dose de 7 ton ha⁻¹, visando a elevar o pH e aumentar a saturação de bases para 80%. Promoveu-se, com isso, uma situação de pH acima de 7, para um cenário o mais contrastante possível entre os diferentes tratamentos. Os valores de pH e saturação por bases foram, respectivamente, 6,0 e 40,7% – controle, 7,5 e 80,8% – calagem, 6,1 e 44,6% – fosfatagem e 8,3 e 88,7% – calagem mais fosfatagem. A fosfatagem foi feita trinta dias após a calagem, com solução aquosa de fosfato monobásico de potássio e fosfato dibásico de potássio (50:50), em quantidade necessária para manter 0,2 mg L⁻¹ de fósforo em solução.

Os cálculos foram realizados após estudo de adsorção de fósforo no solo, seguindo metodologia de Olsen & Watanabe (1957).

Em cada parcela foram instalados sensores de umidade nas profundidades de 20, 40, 60 e 80 cm e microlisímetros de aço poroso a 60 cm, para monitoramento da umidade do solo e coleta de água para quantificação de atrazina. A área foi isolada, sendo instalada uma microestação climatológica no seu interior, para o monitoramento de dados climáticos.



FIGURA 1 Parcelas de perdas de solo instaladas na área de proteção ambiental (APA), Coqueiral, MG, para estudo da dinâmica da atrazina no solo.



36

(A) – Estação climatológica; (P.O). – Poço de observação da profundidade do lençol freático; (D) – Sentido do declive do terreno

Tratamentos:

- Parcelas 1, 8 e 10: fosfatagem
- Parcelas 3, 6, e 11: controle
- Parcelas 4, 7 e 12: calagem
- Parcelas 2, 5 e 9: calagem e fosfatagem

FIGURA 2 Croqui da área experimental instalada em uma área de proteção ambiental (APA) de Coqueiral, MG.

TABELA 1 Distribuição de tratamentos em parcelas experimentais de perda de solo em área de Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico para estudo da dinâmica da atrazina no solo, sob delineamento em blocos casualizados.

Parcela	Bloco	Tratamento
1	1	Fosfatagem
2	1	Calagem e fosfatagem
3	1	Controle
4	1	Calagem
5	2	Calagem e fosfatagem
6	2	Controle
7	2	Calagem
8	2	Fosfatagem
9	3	Calagem e fosfatagem
10	3	Fosfatagem
11	3	Controle
12	3	Calagem

Para aplicação do herbicida atrazina nas parcelas, sessenta dias após calagem e trinta após fosfatagem, foi utilizado o produto comercial Gesaprim 500[®] (50% de produto ativo), na dose de campo recomendada para lavouras de milho, 3 L ha⁻¹, que corresponde a 1,5 kg de atrazina por hectare .

2.2 Coleta da água do lençol freático e água da enxurrada

A água do lençol freático, região de saturação, foi succionada por bomba de vácuo por meio de lisímetros de aço poroso instalados a 60 cm de profundidade da superfície do solo (Figura 3), nas parcelas de 1 a 8, aos 112 e 144 dias após a aplicação do herbicida no campo. Os lisímetros de aço poroso utilizados neste trabalho são da Soil Measurement Systems, modelo SW-074.

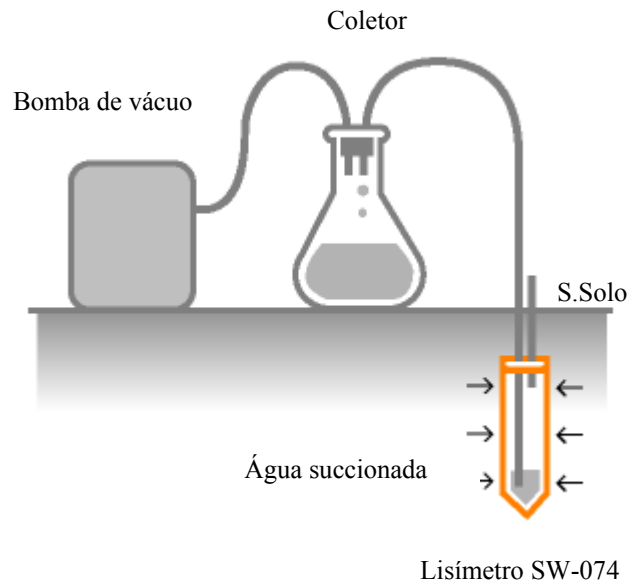


FIGURA 3 Esquema da instalação do lisímetro de aço poroso no perfil do solo e coleta da água do lençol freático.

A água da enxurrada foi armazenada em caixas coletoras, sendo duas instaladas em cada parcela de perda de solo, com divisor tipo Geib de nove janelas entre elas (Figura 4). A quantificação do volume de enxurrada foi realizada por marcações nas próprias caixas coletoras, de 10 em 10 litros. Foi colocado um recipiente de menor volume dentro da primeira caixa em cada parcela com objetivo de se facilitar a coleta de menores volumes de enxurrada. Amostras de um litro de água da enxurrada foram coletadas aos 14, 28, 54, 69, 85, 92, 112, 132 e 144 dias após aplicação do herbicida nas parcelas. Foram separados água do sedimento, e ambos armazenados para posterior análise de

atrazina. Após cada amostragem de água, foram verificados os volumes, e as caixas coletoras foram esvaziadas e limpas.



FIGURA 4 Caixas coletoras de água da enxurrada e sedimentos de solo das parcelas de perdas de solo.

2.3 Coleta dos sedimentos de solo

Os sedimentos de solos perdidos por erosão, em cada parcela, foram coletados nas mesmas caixas coletoras que armazenaram a água de enxurrada. Após cada coletada da água e sedimentos, e medição do volume da enxurrada, as caixas foram esvaziadas. Esses sedimentos, então, foram coletados e levados para o laboratório para análise do herbicida atrazina e quantificação da perda de solo. A quantificação da perda de solo foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Cogo (1978).

2.4 Amostragem de solo do perfil

As amostras de solo do perfil foram coletadas aos 144 dias após aplicação do herbicida nas parcelas. Foram coletados, aproximadamente, 2 kg de amostra de solo de cada parcela, de 10 em 10 cm, até a profundidade de 50 cm. A amostragem foi realizada a 2 metros da borda inferior de cada parcela. O esquema da figura 5 ilustra o perfil de solo em cada parcela de perda de solo, com a localização dos sensores de umidades, lisímetro de sucção da água do lençol freático e o local da coleta de solo do perfil.

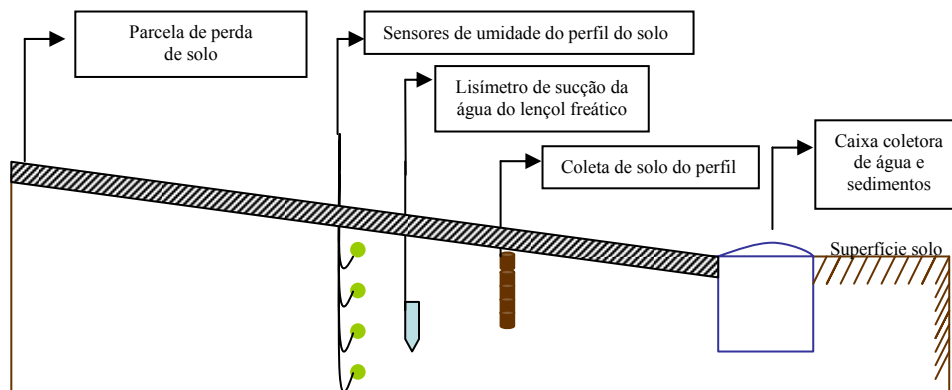


FIGURA 5 Esquema do perfil do solo sob as parcelas de perdas de solo instaladas no município de Coqueiral, MG, para avaliação da dinâmica da atrazina no solo.

As amostras de água, sedimentos e solos foram armazenadas em câmara fria, a 4°C, logo após cada coleta, para posterior análise. Mandelbaum et al. (1993) constataram que a degradação da atrazina foi insignificante abaixo de 7°C.

2.5 Monitoramentos dos dados climatológicos

A umidade do solo foi monitorada por meio de sensores da marca Watermark[®], instalados a 20, 40, 60 e 80 cm de profundidade em todas as parcelas, conforme figura 6. Os dados foram armazenados em *data loggers* Specware, modelo WatchDog 425, programados para registrar o potencial matricial (tensão) da água a cada duas horas.



FIGURA 6 Sensor de umidade do solo da marca Watermark[®].

Os dados foram convertidos em umidade volumétrica, empregando-se a curva característica de retenção de água no solo, obtida por meio de amostras de solo retiradas no momento da instalação dos sensores de umidade e determinada pelo modelo de Genutchen (1980), de acordo com a equação (3).

$$\theta = \theta_{pmp} + (\theta_{sat} - \theta_{pmp}) \cdot [1 + (\alpha \cdot h)^n]^{-m} \quad (3)$$

Os parâmetros necessários para o ajuste desse modelo foram obtidos com auxílio do programa SWRC (Bertoni & Lombardi Neto, 1990) e estão descritos a seguir:

θ é a umidade do solo associada à tensão h ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$);

θ_{pmp} é a umidade no ponto de murcha permanente ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$);

θ_{sat} é a umidade de saturação ($\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$);

h é a tensão de água no solo num instante qualquer (kPa);

α , n e m são parâmetros de ajuste do modelo.

A tensão de água no ponto de inflexão da curva de retenção foi obtida igualando-se a derivada segunda da equação de Genutchen (1980) a zero, chegando-se à seguinte equação (4):

$$h = \frac{1}{\alpha} \cdot \left(\frac{1}{m}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Para se obter o valor da umidade na capacidade de campo, substituiu-se a equação 2 na equação 1, como na equação (5):

$$\theta = \theta_{pmp} + (\theta_{sat} - \theta_{pmp}) \cdot \left[1 + \frac{1}{m}\right]^{-m} \quad (5)$$

Na tabela 2, estão apresentados os parâmetros da equação de van Genutchen utilizados para a obtenção da curva de retenção de água no solo e dos valores de umidade volumétrica.

TABELA 2 Parâmetros do modelo de Genutchen utilizados para a obtenção da curva de retenção de água no Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico.

Profundidades	α	M	n	θ_{pmp}	θ_{sat}
(cm)	kPa^{-1}	-----		$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$	$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$
0-20	0,5796	0,367	1,5799	0,184	0,448
20-40	0,9877	0,3378	1,5101	0,231	0,46
40-60	0,477	0,3225	1,4761	0,287	0,461
60-80	0,5608	0,3541	1,5483	0,255	0,495

Para o monitoramento da altura do lençol freático, foi aberto um poço de observação de 1,20 m, ao lado das parcelas de perda de solo, por onde foi

introduzido um sensor de nível, da marca Omega[®], modelo OM-CP-Level 101, que registrou, a cada duas horas, o valor da altura da água do lençol freático.

A precipitação foi monitorada, de 10 em 10 minutos, por uma estação climatológica modelo WatchDog 900 ET, instalada ao lado das parcelas de perda de solo. O potencial erosivo da chuva foi calculado com base nesses dados de precipitação. Calculou-se a energia cinética da chuva para cada evento, sendo consideradas como chuvas individuais aquelas separadas por mais de seis horas. Precipitações menores que 10 mm, com intensidade máxima, em 15 minutos, menor que 24 mm h⁻¹ ou energia cinética menor que 3,6 MJ, foram consideradas não erosivas (De Maria, 1994).

2.6 Caracterização física e química do Argissolo Vermelho-Amarelo

A caracterização física do solo foi realizada por meio da análise granulométrica pelo método da pipeta (Day, 1965). O pH em água, os cátions do complexo sortivo, o fósforo disponível e o carbono orgânico total foram determinados segundo métodos compilados pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Embrapa (1997) nas amostras de solo antes e depois do preparo do solo e dos tratamentos.

2.7 Determinação dos parâmetros de sorção da atrazina

2.7.1 Determinação do tempo de equilíbrio de sorção

Avaliou-se, previamente, o tempo necessário para o estabelecimento do equilíbrio de sorção da atrazina pela matriz sólida. A sorção de atrazina foi medida nos tempos de 0, 1, 2, 4, 11, 24, 28 e 48 horas, para amostras de duas profundidades, 0-10 e 40-50 cm, que correspondem, respectivamente, aos horizontes A e B do Argissolo Vermelho-Amarelo.

Para cada tempo e para cada profundidade, 3 tubos de centrífuga de 30 mL receberam 2 g (com precisão de 0,1 mg) de material de solo e 20 mL de

solução aquosa de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ contendo $3,35 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, referentes a $0,72 \text{ mg L}^{-1}$ de atrazina, guardando-se em estoque três tubos com 20 mL da solução usada para posterior análise, como controle.

Os tubos foram colocados em uma mesa agitadora de movimento recíproco, sendo retirados os conjuntos de 3 repetições a cada tempo (0, 1, 2, 4, 11, 24, 28 e 48 horas) e submetidos à centrifugação a 1.900 g , por 20 minutos. O sobrenadante foi filtrado em membrana PTFE de $0,22 \text{ } \mu\text{m}$ e a concentração de atrazina foi quantificada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

A quantificação foi realizada por padronização externa, sendo a curva analítica construída empregando-se padrão analítico da atrazina fornecido pela Syngenta, com pureza de 99,5%.

Para o cálculo da concentração de atrazina adsorvida, foi utilizada a equação (6), a seguir:

$$x/m \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = (C_i - C_e) * v/m \quad (6)$$

em que C_i e C_e são as concentrações de atrazina inicial e no respectivo tempo (mg L^{-1}); v é o volume da solução de atrazina em litros (L) e m é a massa de solo em quilograma (kg).

2.7.2 Condições operacionais do CLAE

Para a determinação quantitativa da atrazina, foi utilizado um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), HP série 1100, utilizando um detector de arranjo de diodo (DAD), selecionando-se o comprimento de onda de 222 nm. A coluna utilizada foi uma Waters Spherisorb ODS-2, $5 \text{ } \mu\text{m}$, $150 \times 3,2 \text{ mm}$. A fase móvel utilizada foi metanol:água mili-Q, na proporção 60:40 (V:V), com fluxo de $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ e injeção de $20 \text{ } \mu\text{L}$. Nessas condições, o tempo de retenção da atrazina foi de 6,71 minutos.

2.7.3 Determinação dos coeficientes de Freundlich

Esses parâmetros foram determinados nas amostras de solo de sete profundidades (0-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-50, 60-70, 90-100) antes do preparo do solo e da instalação das parcelas e nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm, para todas as parcelas, após trinta dias da aplicação do fósforo.

As amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm. Dessas amostras, derivaram-se subamostras (em triplicatas) para a determinação das isotermas de sorção.

As isotermas foram obtidas adicionando-se 20 mL da solução aquosa de 0,01 mol L⁻¹ de CaCl₂, contendo atrazina nas concentrações de 0,125; 0,25; 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 20; 25 e 30 mg L⁻¹, correspondendo a 0,58; 1,16; 2,32; 4,64; 11,6; 23,2; 46,4; 92,8; 116 e 139,2 µmol L⁻¹, a partir de soluções aquosas do produto comercial Gesaprim 500[®] (500 g L⁻¹ de i.a.).

O ensaio foi realizado conforme a seção 2.7.1, utilizando-se o tempo de 24 horas como o tempo necessário para atingir o equilíbrio. As condições da cromatografia líquida de alta eficiência foram aquelas descritas na seção 2.7.2.

Isotermas de sorção

Os dados experimentais obtidos do processo de sorção da atrazina pelas diferentes profundidades e tratamentos foram expressos na forma de isotermas de sorção x/m (µmol kg⁻¹) versus C_e (µmol L⁻¹). Esses dados foram ajustados à equação (7), que corresponde à equação da isoterma de Freundlich:

$$x/m = K_f * C_s^{1/n} \quad (7)$$

normalmente utilizada no estudo do processo sorativo de moléculas orgânicas por matrizes sólidas. Para a obtenção dos parâmetros de Freundlich, as equações foram linearizadas, conforme a equação (8):

$$\log x/m = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (8)$$

obtendo-se o coeficiente angular ($1/n$) e o coeficiente linear (K_f).

Quando o coeficiente angular ($1/n$) é próximo de 1,0 ($0,9 < 1/n < 1,1$), o valor de K_f equivale numericamente ao coeficiente de partição (K_d), conforme equação (9):

$$K_d = (\mu\text{mol kg}^{-1}) / (\mu\text{mol L}^{-1}) \quad (9)$$

Esse coeficiente representa a relação entre a quantidade do herbicida na fase sólida e a quantidade remanescente na solução do solo, expresso em L kg^{-1} .

2.8 Extração de atrazina em amostras de solo, sedimento e água

2.8.1 Extração e purificação nas amostras de solo e sedimentos

As amostras foram analisadas ainda úmidas e seus valores de umidade foram obtidos no momento da extração. Pesaram-se 25 g de solo e adicionaram-se 100 mL de metanol grau HPLC. A amostra foi agitada por 4 horas, a 70 rpm, em agitador horizontal de movimento orbital, deixando-se em repouso, ao abrigo da luz, por 12 horas. Foi pipetado o máximo de volume do sobrenadante e anotado seu valor, para posterior cálculo da concentração do herbicida. As extrações foram realizadas em triplicatas.

Em seguida, o sobrenadante foi evaporado em rotavapor (40°C) e os resíduos dissolvidos em 0,3 mL de acetona P.A., para purificação em placas de cromatografia de camada delgada (CCD). As placas de vidro (10 x 20 cm) foram confeccionadas utilizando-se sílica gel 60GF₂₅₄ (Merck) com camada na espessura de 0,5 mm.

Com auxílio de uma pipeta tipo Pasteur, a amostra foi transferida para a placa e o balão foi lavado com 0,3 mL de acetona mais duas vezes e esse material também foi transferido para a placa de camada delgada. Foram utilizados, na fase móvel, clorofórmio, acetona e ácido acético, na proporção de (90:9:1) e depositados em uma cuba apropriada. O tempo de eluição da amostra foi de 50 minutos e o fator de retenção (R_f) igual a 0,67.

A posição da atrazina na placa, após a corrida do solvente, foi identificada por meio de uso de pontos de referência nas laterais da placa, utilizando-se uma solução concentrada de atrazina suficiente para revelar sob a luz UV (254 nm) como pontos escuros na placa. A faixa correspondente à atrazina foi raspada e transferida para filtros Whatman nº 2, cuidando-se para que os pontos laterais de referência não contaminassem as amostras. A atrazina na sílica foi eluída com 15 mL de acetona sendo evaporada e dissolvida em 1,0 mL da fase móvel, acetonitrila e água mili-Q, 40:60 (V:V).

Para avaliar a porcentagem de atrazina recuperada pelo método de extração do solo, utilizou-se uma amostra de solo contendo 6% de matéria orgânica e sem resíduo do herbicida. Duas amostras foram fortificadas com 1,0 mg L⁻¹ do herbicida atrazina e outra amostra utilizada como branco. A atrazina foi extraída pelo processo descrito acima e o valor de sua recuperação foi de 91,5%±3,2.

2.8.2 Extração de atrazina nas amostras de água

Em cada coleta no campo, foi amostrado 1,0 L de água em garrafas encapadas com papel alumínio e armazenadas a 4°C, em câmara fria. Dessa amostra, retiraram-se alíquotas de 180 mL (três alíquotas para cada amostra) e adicionaram-se 22,5 mL de diclorometano em um funil de separação. O conjunto foi agitado com cinquenta movimentos de rotação vertical de 90 graus. Após a separação das fases, o diclorometano foi transferido para um balão de

250 mL do rotavapor. Esse procedimento foi repetido cinco vezes para cada alíquota.

O diclorometano foi filtrado (0,22 μm), rotaevaporado por completo e o balão, lavado com 1,0 mL da fase móvel (60% água e 40% acetonitrila, V:V), utilizado na cromatografia líquida (CLAE).

Para avaliar a porcentagem de atrazina recuperada pelo método de extração da água, utilizaram-se quatro amostras de água destilada. Três amostras foram fortificadas com 1,0 mg L^{-1} do herbicida atrazina e outra amostra utilizada como branco. A atrazina foi extraída pelo processo descrito acima e o valor de sua recuperação foi de $101,5\% \pm 4,7$.

2.8.3 Análise em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A atrazina foi quantificada por um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), HP série 1100, utilizando um detector de arranjo de diodo DAD operando a 222 nm e uma coluna Waters Spherisorb ODS-2, 5 μm , 150 x 3,2 mm. A fase móvel utilizada foi composta de água mili-Q e acetonitrila 60:40 (V:V), com fluxo de 0,4 mL min^{-1} e injeção de 100 μL . Nessas condições, o tempo de retenção da atrazina foi de 9,52 minutos. O limite de detecção do processo analítico para as amostras de solo e água foi de 0,16 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

3 Resultados e Discussão

3.1 Monitoramento dos dados climatológicos

A precipitação e a variação da profundidade do lençol freático, a partir da aplicação do herbicida atrazina nas parcelas, estão apresentadas na figura 7.

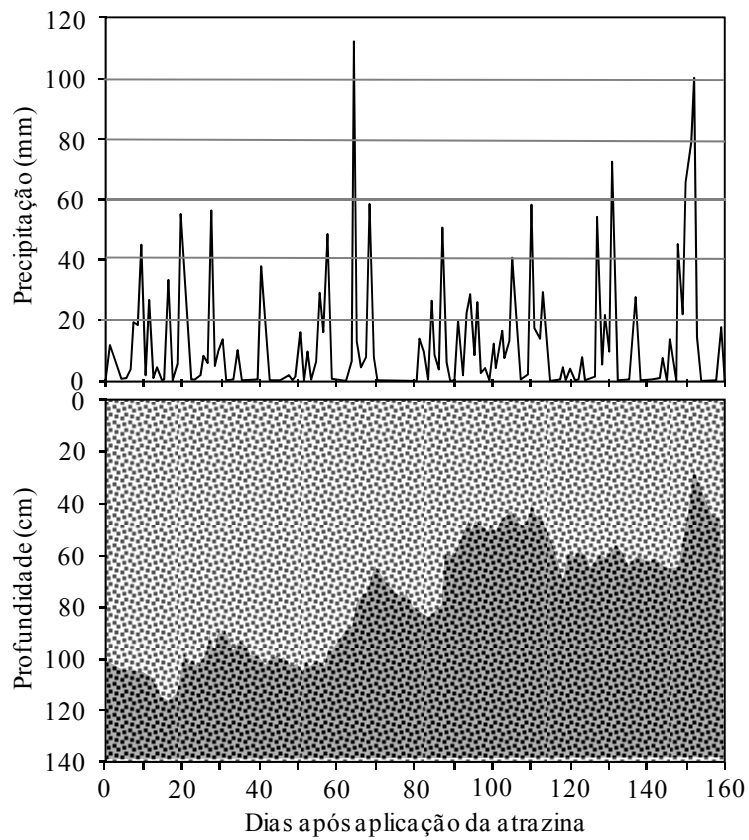


FIGURA 7 Representação gráfica dos valores da precipitação (acima) e da profundidade do lençol freático (abaixo), nas parcelas, durante a coleta de amostras.

Na sequência, são apresentados o gráfico da variação da umidade no perfil do solo, no período de monitoramento (Figura 8) e a curva característica de retenção de água no solo (Figura 9).

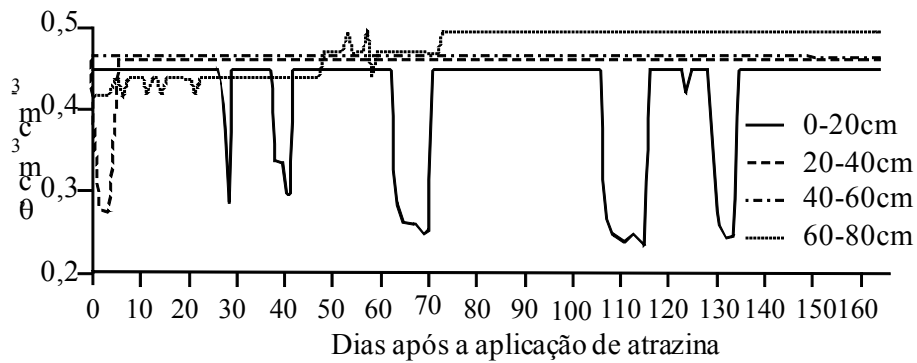


FIGURA 8 Valores da umidade volumétrica para o perfil do Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico, para o período de monitoramento.

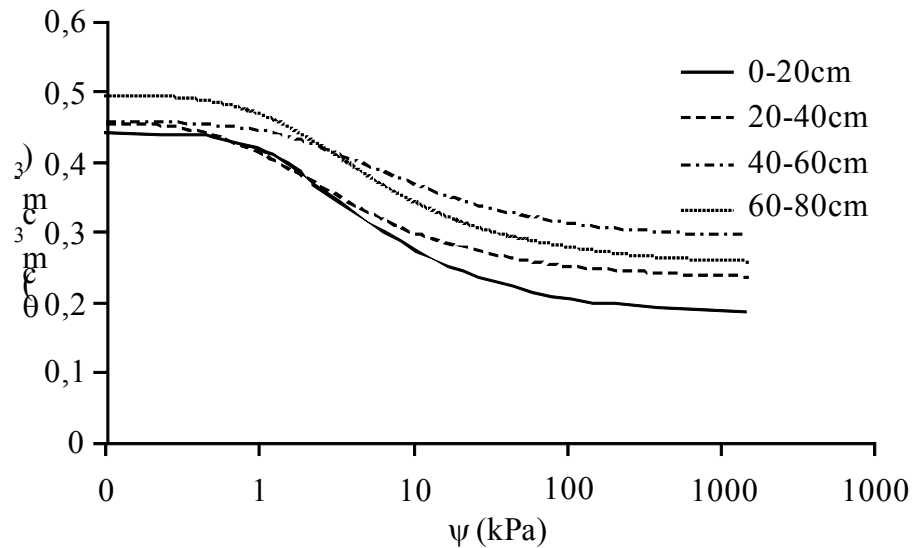


FIGURA 9 Curva característica de retenção de água no solo para o perfil de solo estudado.

Os dados de precipitação revelam distribuição regular das chuvas no período, com um período de veranico entre 70 e 80 dias. Em resposta a essa distribuição da precipitação, a profundidade do lençol freático nas parcelas de estudo, que era de cerca de 100 a 120 cm nos primeiros 20 dias, atingiu 30 cm na fase final do experimento (Figura 8). Até os 20 dias da aplicação da atrazina,

os teores de umidade variaram em todas as camadas. Depois desse período, houve pequena oscilação nos teores de umidade na camada de 60 a 80 cm, entre 50 e 60 dias. Após os 60 dias, somente a camada superficial apresentou variação nos teores de umidade, chegando a $0,2 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ entre 60 e 70 dias, 105 e 115 dias e 130 e 135 dias. Abaixo dessa camada, os teores de umidade estiveram na saturação, entre $0,45$ e $0,5 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$. A profundidade do lençol freático, representada na figura 8, mostra que depois da metade do período, na profundidade maior do que 40 cm, o solo esteve saturado.

3.2 Caracterização física e química do Argissolo Vermelho-Amarelo

A caracterização física do solo está apresentada na tabela 3. Conforme é típico dos horizontes B texturais, o teor de argila do horizonte B, entre 40 e 70 cm, e o dobro do teor de argila do horizonte A (0-20 cm). O maior teor de argila dispersa em água foi encontrado na camada de 30 a 40 cm.

Os valores de pH em água, cátions do complexo sortivo, fósforo disponível e carbono orgânico total foram determinados nas amostras de solo antes do preparo do solo e dos tratamentos (Tabela 4) e após preparo e tratamentos (Tabelas 5 e 6). Os valores de pH situaram-se entre 5,0 e 5,8, com a saturação de bases variando de 6% a 36% e CTC efetiva relativamente baixa, variando de $1,1$ a $3,9 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$. Os teores de carbono orgânico total variaram de $2,3$ a 11 g kg^{-1} , sendo os maiores teores observados nas duas camadas superficiais.

TABELA 3 Caracterização física do Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico utilizado no ensaio de sorção e análise de resíduo.

Profundidade (cm)	areia	silte	argila	ADA	IF	Dp
	(g kg ⁻¹)				(%)	(kg dm ⁻³)
0-10	685	97	218	41	81	2,50
10-20	661	105	234	46	80	2,51
20-30	597	117	285	66	77	2,54
30-40	518	110	372	97	74	2,53
40-50	422	104	473	67	86	2,55
50-60	435	90	475	67	86	2,54
60-70	409	112	479	51	89	2,47
70-80	453	91	456	26	94	2,54
80-90	419	126	455	15	97	2,53
90-100	479	96	425	47	89	2,54

ADA = argila dispersa em água; IF = índice de floculação; Dp = densidade de partículas.

Depois dos tratamentos com calagem e fosfatagem, como era esperado para se criar uma situação mais contrastante, os valores de pH foram para 7,5 – com calagem – e 8,3 – com calagem mais fosfatagem, com reflexo na saturação por bases e CTC efetiva, que também subiram. Os teores de carbono orgânico total variaram de 11 a 16,2 g kg⁻¹.

TABELA 4 Atributos químicos do Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico antes do preparo do solo e dos tratamentos.

Atributos	Profundidades (cm)						
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	60-70	90-100
pH _{água}	5,8	5,3	5,2	5,1	5,0	5,2	5,3
P-Mel (mg dm ⁻³) ¹	2,5	2,5	1,7	1,2	2,3	7,1	27,7
P-rem (mg dm ⁻³) ²	30,3	21,7	19,4	16,4	8,8	8,0	7,0
SB (cmol _c dm ⁻³) ³	3,6	1,4	1,1	0,9	0,4	0,4	0,3
t (cmol _c dm ⁻³) ⁴	3,9	1,8	1,6	1,8	1,3	1,2	1,1
T (cmol _c dm ⁻³) ⁵	9,9	5,0	4,7	4,5	4,4	4,0	5,3
V (%) ⁶	36,3	28,0	23,2	20,9	9,5	10,4	6,0
COT (g kg ⁻¹)	9,2	11,0	7,6	6,9	3,5	2,3	4,6

¹P-Mehlich; ²Fósforo remanescente; ³Soma de bases; ⁴CTC efetiva; ⁵CTC potencial; ⁶Saturação por bases; ⁷Saturação por alumínio; ⁸Carbono orgânico total.

TABELA 5 Atributos químicos do Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico após preparo do solo e sob tratamentos de calagem e fosfatagem, para a profundidade de 0-10 cm.

Atributos	Tratamentos			
	Controle	Calagem	Fosfatagem	Calagem e fosfatagem
pH _{água}	6,0	7,5	6,1	8,3
P-Mel (mg dm ⁻³) ¹	3,7	4,9	4,6	5,8
P-rem (mg dm ⁻³) ³	30,3	31,1	32,0	26,4
SB (cmol _c dm ⁻³) ⁴	2,0	5,1	2,3	7,1
t (cmol _c dm ⁻³) ⁵	2,2	5,1	2,4	7,1
T (cmol _c dm ⁻³) ⁶	4,9	6,3	5,2	8,0
V (%) ⁷	40,7	80,8	44,6	88,7
COT (g kg ⁻¹)	11,0	12,5	11,0	14,7

¹P-Mehlich; ²P-remanescente; ³Soma de bases; ⁴CTC efetiva; ⁵CTC potencial; ⁶Saturação por bases; ⁷Saturação por alumínio; ⁸Carbono orgânico total.

TABELA 6 Atributos químicos do Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico após preparo do solo e sob tratamentos de calagem e fosfatagem, para a profundidade de 10-20 cm.

Atributos	Tratamentos			
	Controle	Calagem	Fosfatagem	Calagem e fosfatagem
pH água	5,7	6,1	6,0	6,3
P-Mel (mg dm ⁻³) ¹	3,4	2,5	3,1	4,3
P-rem (mg dm ⁻³) ³	25,0	26,4	26,4	27,9
SB (cmol _c dm ⁻³) ⁴	1,7	2,8	1,8	2,3
t (cmol _c dm ⁻³) ⁵	2,0	2,9	2,0	2,5
T (cmol _c dm ⁻³) ⁶	5,3	5,4	4,7	5,2
V (%) ⁷	32,2	51,6	37,8	44,2
COT (g kg ⁻¹) ⁸	7,3	16,2	11,8	7,3

¹P-Mehlich; ²P-remanescente; ³Soma de bases; ⁴CTC efetiva; ⁵CTC potencial; ⁶Saturação por bases; ⁷Saturação por alumínio; ⁸Carbono orgânico total.

3.3 Ensaio de sorção

3.3.1 Determinação do tempo mínimo para o equilíbrio de sorção

O equilíbrio no processo de adsorção da atrazina ocorreu somente após 24 horas de agitação. Analisando-se a figura 10, cujos dados constam da tabela 7, pode-se observar que os tempos de 24, 28 e 48 horas não diferiram entre si, mas diferenciaram-se dos demais tempos utilizados no ensaio, para as duas profundidades de amostragem em estudo. Assim, 24 horas foi o tempo adotado para os ensaios de sorção.

Houve uma diferença na capacidade sortiva entre as duas profundidades (0-10 e 40-50 cm), que está relacionada com o teor de matéria orgânica e a textura dessas profundidades, já que corresponde aos horizontes A e B do Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico. Mas, o tempo de equilíbrio do ensaio não diferiu entre essas profundidades do solo.

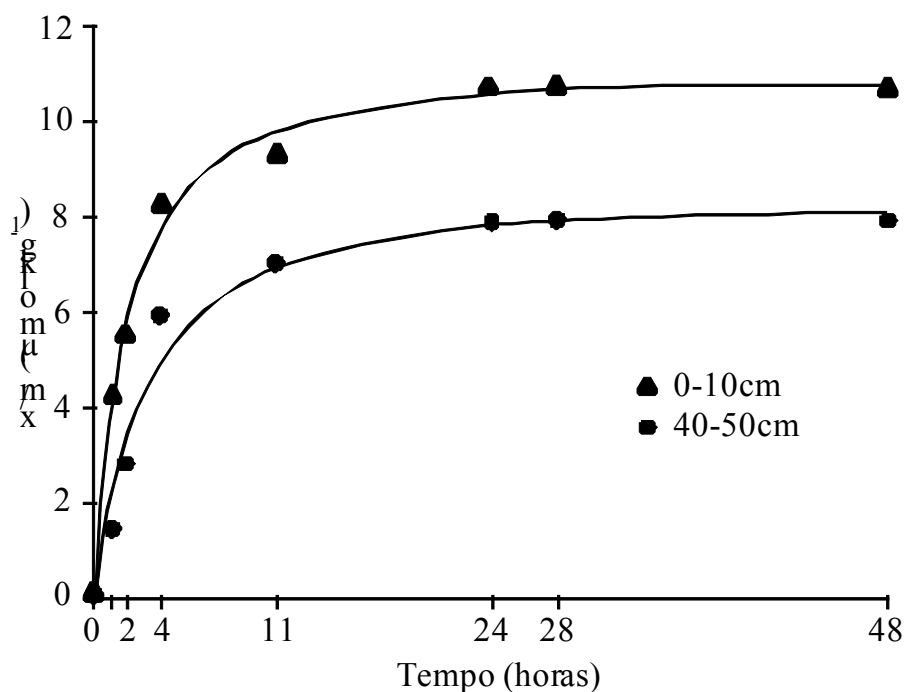


FIGURA 10 Quantidade de atrazina adsorvida por um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico, em função do tempo de contato com a solução aquosa contendo o herbicida em concentração de $3,35 \mu\text{mol L}^{-1}$.

No estudo de cinética de sorção da atrazina para dez diferentes solos representativos do sul da Austrália, Kookana et al. (2008) avaliaram que o tempo de equilíbrio necessário para a adsorção da atrazina foi de dezesseis horas. Já em um ensaio realizado por Hiller et al. (2008), em seis diferentes solos do leste da Eslováquia, o tempo utilizado para o ensaio foi de 48 horas. Vryzas et al. (2007), trabalhando com um perfil de solo em um campo de milho formado a partir de depósitos aluviais recentes na Grécia, utilizaram 48 horas em seus ensaios de sorção, após estudos de cinética. Mas, em grande parte dos trabalhos, também foram utilizadas 24 horas (Sposito, 1989; Lima, 2004; Arantes et al., 2006; Kleinschmitt et al., 2006; Abate & Masini, 2007).

TABELA 7 Análise de variância das concentrações de atrazina adsorvida em função dos tempos de agitação, para as profundidades de 0-10 e 40-50 cm, de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico.

Tempo (horas)	Sorção ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)			
	0-10 cm*		40-50 cm **	
1	4,201 a	($\pm 0,002$)	1,406 a	($\pm 0,003$)
2	5,619 b	($\pm 0,029$)	2,819 b	($\pm 0,037$)
4	8,313 c	($\pm 0,020$)	6,003 c	($\pm 0,005$)
11	9,326 d	($\pm 0,039$)	7,021 d	($\pm 0,035$)
24	10,767 e	($\pm 0,100$)	7,931 e	($\pm 0,091$)
28	10,769 e	($\pm 0,104$)	7,942 e	($\pm 0,095$)
48	10,778 e	($\pm 0,036$)	7,943 e	($\pm 0,033$)

*CV = 0,25%; **CV = 0,15%. Números entre parênteses representam os desvios padrões.

*Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Scott Knott, a 5% de probabilidade.

3.3.2 Avaliação da sorção da atrazina no perfil do Argissolo Vermelho-Amarelo antes dos tratamentos

Os resultados da quantidade de atrazina sorvida ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) em relação à concentração de equilíbrio ($\mu\text{mol L}^{-1}$), para cada uma das sete profundidades estudadas, foram ajustados às equações linearizadas de Freundlich, para determinar o coeficiente de sorção (K_f) e a inclinação da curva ($1/n$). Os dados de sorção ajustaram-se adequadamente, com ($R^2 \geq 0,96$) e os valores de $1/n$ variaram de 0,97 a 1,09, como mostrado na figura 11.

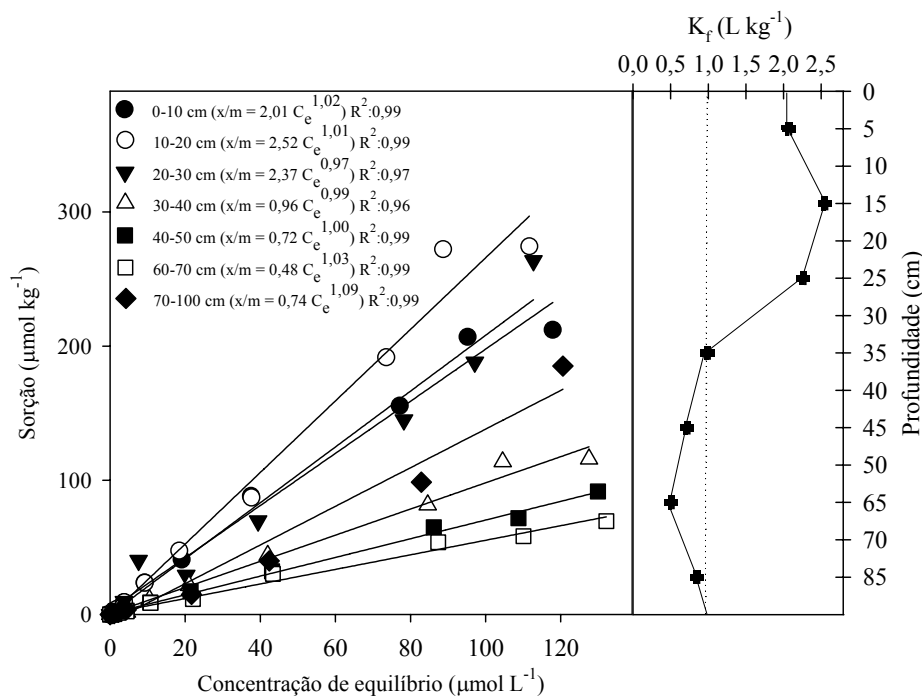


FIGURA 11 Isothermas de Freundlich ajustadas para descrever a sorção da atrazina para sete profundidades de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico.

Em geral, a sorção da atrazina decresceu com a diminuição da porcentagem de carbono orgânico. Como os valores de $1/n$ variaram entre 0,96 e 1,09, mostrando uma relação linear na sorção, os valores de (K_f) podem ser expressos em forma de coeficiente de partição ou distribuição (K_d). O coeficiente de correlação entre o K_d e a porcentagem de carbono orgânico, considerando-se todas as profundidades em estudo, foi de 90 %, mostrando que a sorção se deve, principalmente, à matéria orgânica. A sorção da atrazina foi menor para profundidades maiores de 30 cm, ficando esse produto mais presente na fase líquida do que na fase sólida, conforme indicam os valores de $K_d < 1$ (Figura 11).

O coeficiente de partição (K_d) da atrazina diminuiu significativamente nas profundidades abaixo de 30 cm, facilitando que moléculas do herbicida que chegam a essas profundidades atinjam o lençol freático. O lençol freático, na área onde foi realizado este estudo, oscilou entre 25 e 110 cm, para o período chuvoso e seco, respectivamente (Figura 9). Na tabela 8 são mostrados os dados da equação de Freundlich e os teores de carbono orgânico, juntamente com os valores de K_{oc} . Os valores de K_f , como apresentados da figura 11, são representados nessa tabela 8 como K_d .

TABELA 8 Parâmetros de sorção de Freundlich e K_{oc} para atrazina em sete profundidades de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico.

Prof. (cm)	Parâmetros		Coeficiente		
	de		de	C_{org}	K_{oc}
	Freundlich		determinação		
K_d	1/n	R^2	(g kg ⁻¹)	(L kg ⁻¹)	
0 - 10	2,01 (± 0,14)*	1,02	0,99	9,2	218 (± 15)
10 - 20	2,52 (± 0,09)	1,01	0,99	11,0	229 (± 08)
20 - 30	2,37 (± 0,08)	0,97	0,97	7,6	312 (± 10)
30 - 40	0,96 (± 0,11)	0,99	0,96	6,9	139 (± 16)
40 - 50	0,72 (± 0,07)	1,00	0,99	3,5	206 (± 20)
60 - 70	0,48 (± 0,08)	1,03	0,99	2,3	209 (± 34)
70 - 100	0,74 (± 0,13)	1,09	0,99	4,6	161 (± 28)

* Números entre parênteses representam os desvios-padrões.

Os valores encontrados neste estudo são semelhantes aos encontrados por Vryzas et al. (2007), que encontraram valores de K_d variando de 0,45 a 2,38 L kg⁻¹; por Correia et al. (2007), 1,71 a 2,58 L kg⁻¹ e por Arantes et al. (2006), 1,34 a 5,96 L kg⁻¹. A atrazina é um composto amplamente estudado, com valor

médio de K_{oc} de 100 L kg^{-1} , de acordo com um banco de dados publicado por Hornsby et al. (1996). Neste trabalho, os valores de K_{oc} variaram entre 139 e 312, o que é atribuído ao reduzido teor de carbono orgânico do solo, que variou de 0,23% a 1,1%.

3.3.3 Sorção da atrazina em amostras de Argissolo Vermelho-Amarelo após calagem e fosfatagem

As isotermas de adsorção da atrazina nas amostras de Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico, sob efeito das práticas de calagem e fosfatagem, foram do tipo linear e estão representadas na figura 12. Os valores de K_d encontrados neste trabalho ($1,33$ a $3,0 \text{ L kg}^{-1}$) estão apresentados nas tabelas 9 e 10.

Pode-se observar que houve efeito entre os tratamentos, com relação à capacidade de sorção. Ambos causaram diminuição na sorção em relação à parcela-controle. A parcela-controle aumentou seu valor (K_d) após aração e gradagem, o que é atribuído à incorporação e ao revolvimento do solo na camada de 0-20 cm.

O efeito da calagem foi mais pronunciado na profundidade de 0-10 cm. A calagem não tem efeito rápido na redução da acidez no subsolo; as amostras de solo foram retiradas 60 dias após tratamento com calcário. Como o calcário não foi incorporado até 20 cm, o efeito da calagem na profundidade de 10-20 cm foi menos significativo que o efeito da fosfatagem, que foi aplicada em forma de solução aquosa e alcançou maiores profundidades.

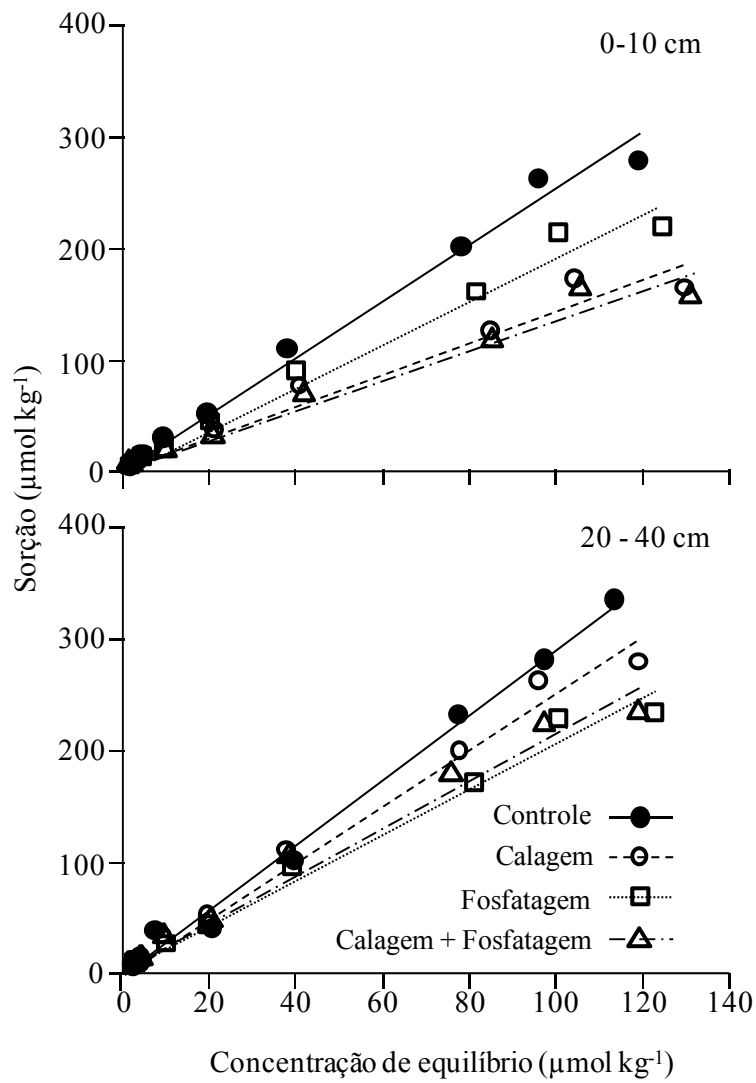


FIGURA 12 Isotermas de adsorção da atrazina das amostras do Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (PA_d) para as profundidades de 0-10 e 10-20 cm, sob os tratamentos de calagem e fosfatagem (média de três repetições).

TABELA 9 Isotemas de Freundlich ajustadas, teor de carbono orgânico total e pH para as diferentes condições de tratamentos.

0-10 cm			10-20 cm		
Isoterma	C	pH	Isoterma	C	pH
Controle					
$x/m = 2,61 C_e^{1,01} R^2 = 0,99$	11,0	6,0	$x/m = 3,0 C_e^{0,97} R^2 = 0,98$	7,3	5,7
Fosfatagem					
$x/m = 1,94 C_e^{1,02} R^2 = 0,99$	11,0	6,1	$x/m = 2,09 C_e^{1,02} R^2 = 0,99$	11,8	6
Calagem					
$x/m = 1,40 C_e^{1,02} R^2 = 0,99$	12,5	7,5	$x/m = 2,53 C_e^{1,01} R^2 = 0,99$	16,2	6,1
Calagem e Fosfatagem					
$x/m = 1,33 C_e^{1,03} R^2 = 0,99$	14,7	8,3	$x/m = 2,05 C_e^{1,02} R^2 = 0,99$	7,3	6,3

TABELA 10 Valores de coeficiente de partição e pH médios para um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico sob tratamentos de calagem, fosfatagem e calagem e fosfatagem para duas profundidades, 0-10 e 10-20 cm.

Tratamentos	K _d	K _{oc}	pH	K _d	K _{oc}	pH
	0-10 cm			10-20 cm		
Controle	2,61 aB	237	6,2	3,00 aA	411	5,8
Fosfatagem	1,94 bA	155	6,5	2,09 cA	129	6,1
Calagem	1,47 cB	134	7,6	2,53 bA	214	6,6
Calagem e fosfatagem	1,33 dB	90	8,3	2,05 cA	281	6,4

Números entre parênteses representam os desvios-padrões. Médias seguidas da mesma letra, em minúsculo na coluna (cv = 9,14%) e em maiúsculo nas linhas (cv = 4,13%), não diferem entre si, pelo teste de Scott Knott, a 5% de probabilidade.

Com a elevação do pH, houve diminuição na protonação de moléculas de atrazina, fazendo com que a maior parte delas se encontre na forma neutra e, conseqüentemente, reduzisse a sua sorção. Na forma neutra, a sorção torna-se mais dependente da matéria orgânica do que da fração mineral do solo.

O efeito das práticas de calagem e de adubação fosfatada, quando realizadas em conjunto, na redução da capacidade sortiva entre as camadas, é mais significativo que o observado para essas práticas de manejo da fertilidade, quando realizadas isoladamente. Em conjunto, esses procedimentos praticamente triplicaram a CTC efetiva do solo (Tabelas 4 e 5). A elevação das cargas negativas do solo torna-o menos capaz de acomodar as espécies neutras da atrazina junto à fase sólida, e a liberação de matéria orgânica para a solução do solo torna a solução do solo mais eficiente em acomodar as moléculas da atrazina, fazendo com que a sorção do composto diminua e o potencial de lixiviação aumente.

3.4 Análise de atrazina em solo, sedimento e água provenientes de parcelas de perda de solo e sob efeito de calagem e fosfatagem

3.4.1 Resíduo de atrazina no perfil de solo

A análise da concentração de resíduo do herbicida atrazina no perfil do solo foi realizada 144 dias após a aplicação do herbicida no campo. O lençol freático encontrava-se a 50 cm de profundidade, a quantidade de chuva precipitada, desde a aplicação do herbicida até o dia da coleta, foi de 1.595 mm e, em média, mais de 80% dessa precipitação infiltraram no perfil do solo, o que se deve à permeabilidade média das parcelas, que foi de 100,75 ($\pm 41,44$) mm h⁻¹, considerada alta, mas possível de ocorrer em solos mais arenosos, como esse em estudo.

Não houve diferença na concentração de resíduo entre os tratamentos, entre 0 e 50 cm (Tabela 11). Entretanto, houve diferença na concentração do

resíduo entre as camadas de 10 em 10 cm, entre os tratamentos e em profundidade dentro dos tratamentos (Figura 13).

TABELA 11 Resíduos médios do herbicida atrazina encontrados no perfil de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico (0-50 cm), para cada tratamento.

Tratamentos	Resíduos atrazina ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Controle	0,52(\pm 0,14) a
Calagem	0,61(\pm 0,08) a
Fosfatagem	0,53(\pm 0,02) a
Calagem e fosfatagem	0,50(\pm 0,02) a

Números entre parênteses representam os desvios-padrões. Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Scott Knott, a 5% de probabilidade (CV = 43,82%).

Correia et al. (2007) identificaram, também em um Argissolo Vermelho-Amarelo, em experimento de campo, que a atrazina foi encontrada a 50 cm de profundidade, 90 dias depois de aplicada, podendo ter alcançado maiores profundidades não estudadas neste trabalho. Os mesmos autores também observaram que 75% do herbicida ficaram retidos nos primeiros 5 cm do solo e cerca de 15% foram distribuídos de forma gradativa e decrescente no perfil do solo até 25 cm. Lavy et al. (1973) também encontraram resultados semelhantes em solos de textura arenosa, com baixo teor de matéria orgânica, como é o caso deste estudo (Tabelas 5 e 6).

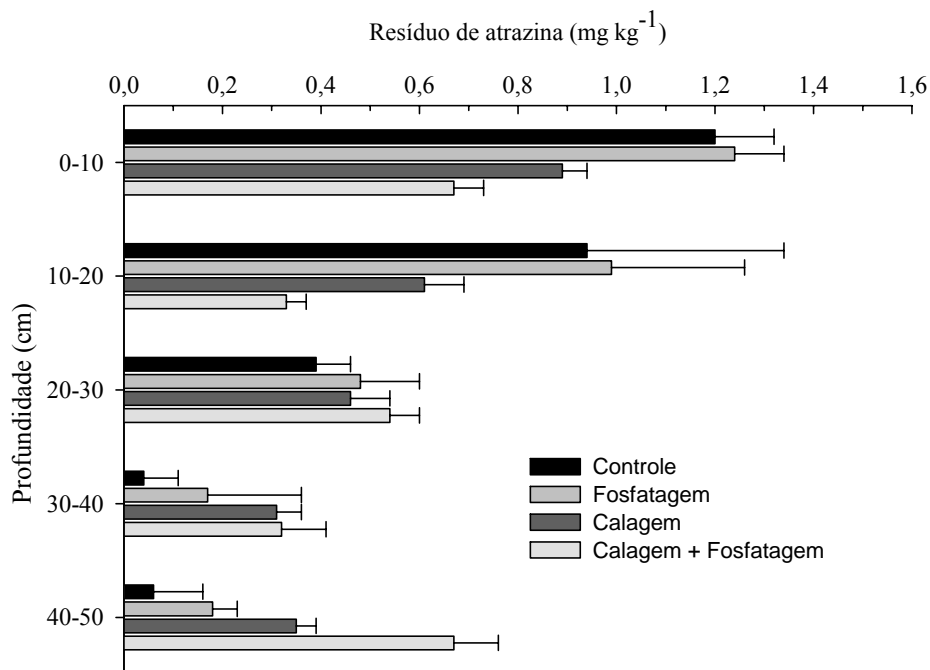


FIGURA 13 Resíduo do herbicida atrazina no perfil de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico, após 144 dias da aplicação do herbicida.

A redução na retenção da atrazina no solo depois dos tratamentos calagem e calagem mais fosfatagem deve-se à ação dessas práticas na alteração do comportamento eletroquímico dos coloides, consequência das modificações que promovem na composição química da solução do solo (Tabelas 4 a 6), no pH e na força iônica, entre outros (Roth et al., 1986; Myers & Thien, 1991; Roth & Pavan, 1991; Gao et al., 1998; Gualberto, 2002; Prata, 2002; Mesquita et al., 2003). A natureza iônica da matéria orgânica aumenta com a elevação do pH, diminuindo as interações hidrofóbicas entre as moléculas de atrazina e a matéria orgânica do solo.

Segundo Jözefaciuk et al. (1996), após a aplicação de calcário, com a elevação do pH, ocorre também a liberação do carbono orgânico para a solução

do solo, uma vez que o pH constitui o principal fator que governa sua dissolução no solo. Isso se deve, entre outros aspectos, ao aumento de cargas e à mudança no tipo de ligação (Myers & Thien, 1991) provocados pelo aumento do pH do solo.

3.4.2 Resíduo de atrazina nos sedimentos de erosão

Os resultados da análise dos resíduos do herbicida atrazina em sedimentos de perda de solo, o valor da perda de solo e o potencial erosivo da chuva (EI_{30}) em três períodos, 85, 132 e 144 dias após aplicação do herbicida nas parcelas, podem ser observados na tabela 12. Observa-se que o herbicida atrazina foi encontrado em todas as amostras de sedimentos de erosão, com maiores quantidades do produto e perda de solo nas parcelas que receberam calagem.

Os tratamentos que receberam fosfatagem, a partir de 132 dias após aplicação do herbicida, proporcionaram menores concentrações de atrazina nos sedimentos, indicando que o seu efeito na dispersão do solo e na liberação de carbono orgânico para a solução do solo pode ter sido menor que os tratamentos com calagem isolada e em conjunto.

TABELA 12 Resíduo do herbicida atrazina em sedimentos de erosão em um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico.

Tratamentos	Resíduos atrazina ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Perda de Solo (kg ha^{-1})	Perda de atrazina total ($\mu\text{g ha}^{-1}$)	EI ₃₀ ($\text{MJ ha}^{-1} \text{mm h}^{-1}$)
DAA = 85 dias *				
Controle	0,35 b	83,70	29,30	
Fosfatagem	0,29 b	141,40	41,00	
Calagem	1,07 a	365,00	390,55	990
Calagem e fosfatagem	0,57 b	125,73	71,67	
DAA = 132 dias**				
Controle	0,25 b	38,07	9,52	
Fosfatagem	nd	30,67	1,53	
Calagem	0,34 a	39,20	13,33	352
Calagem e fosfatagem	nd	25,73	1,80	
DAA = 144 dias***				
Controle	0,20 b	153,84	30,57	
Fosfatagem	nd	160,01	8,00	
Calagem	0,26 a	178,27	46,35	1097
Calagem e fosfatagem	nd	208,47	12,51	

*Cv = 46,86%, **Cv = 11,41% e *** Cv = 11,47%. Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Scott Knott, a 5% de probabilidade. Resíduos de atrazina não detectados (nd). EI₃₀ é o valor da erosividade calculada no período e DAA são os dias após aplicação do herbicida.

3.4.3 Resíduo de atrazina em água de enxurrada

Os resultados das análises do herbicida atrazina na água de enxurrada, provenientes de parcelas sob efeito de calagem e fosfatagem, são apresentados na tabela 13. Nessa tabela também se encontram os valores do volume da enxurrada, da precipitação e da erosividade, quantificados para cada período que antecedeu a coleta da enxurrada. O pH da água variou de 6,3 a 6,7.

Foram realizadas nove coletas, compreendendo o período de 28 de outubro de 2007, dia que foi aplicado o herbicida no campo (data de aplicação do herbicida nas lavouras de milho), até a primeira quinzena de março. Todas as amostras analisadas apresentaram resíduos do herbicida, sendo as maiores concentrações observadas para o primeiro mês de aplicação. Esse período coincide com a fase inicial de germinação e o crescimento do milho em áreas de cultivo dessa cultura na região. Com isso, há pouca cobertura foliar para diminuição do impacto da chuva. Isso favorece a contaminação de áreas adjacentes (rios, lagos e várzeas, entre outros), evidenciando a importância das práticas conservacionistas para áreas nas quais esse produto é utilizado.

O volume da lâmina escoada nas duas primeiras coletas, no primeiro mês de avaliação, foi menor que todas as coletas consecutivas, mostrando que a solubilidade da atrazina em água pode ser o fator determinante para seu deslocamento junto à enxurrada das primeiras chuvas, após sua aplicação no solo.

TABELA 13 Resíduo do herbicida atrazina em água de enxurrada, volume da enxurrada, precipitação e erosividade das chuvas em períodos distintos, para área experimental na APA em Coqueiral, MG.

DAA (Dias)	Concentração herbicida atrazina ($\mu\text{g L}^{-1}$)				Intervalo de coleta* (Dias)	Precipitada**	Lâmina de água				EI ³⁰
	Controle	Fosfatagem	Calagem	Calagem e fosfatagem			Precipitada**	Escoada**			
						Controle		Fosfatagem	Calagem	Calagem e fosfatagem	
14	13,73	39,61	42,82	9,04	14	143	1,4	3,5	1,4	1,0	766
28	11,99	5,0	0,56	2,65	14	109	1,0	4,3	1,1	2,1	92
54	0,66	0,67	2,01	1,59	16	133	14,7	17,7	17,7	17,7	500
69	0,77	0,61	0,68	0,61	15	225	3,1	13,7	21,3	5,8	397
85	0,12	0,60	0,50	0,52	16	136	17,7	49,2	64,2	17,7	990
92	0,12	0,52	0,04	0,09	07	81	9,6	11,9	13,4	14,4	150
112	0,80	0,34	0,34	0,07	10	237	2,7	2,3	3,3	3,4	96
132	0,05	0,05	0,12	0,06	20	207	15,9	13,9	12,7	12,9	352
144	0,04	0,05	0,11	0,07	12	324	17,7	53,7	17,7	17,7	1097
TOTAL	30,08	49,44	48,98	24,67	-	1595	83,9	170,2	152,6	116,2	4440

* O intervalo de coleta não coincide com os dias após aplicação porque a análise de resíduo da atrazina na água não foi realizada para todas as coletas. ** (mm). (EI₃₀) é o valor da erosividade calculada no período em ($\text{MJ ha}^{-1} \text{mm h}^{-1}$) e (DAA) são os dias após aplicação do herbicida.

Os tratamentos tiveram efeito na concentração do herbicida na água de enxurrada apenas no primeiro mês; nas amostras seguintes, esse efeito não foi observado. Depois de 28 dias da aplicação da atrazina, as concentrações do herbicida na água de enxurrada ficou abaixo do limite máximo permitido de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$, definido pelo Ministério da Saúde.

3.4.4 Resíduo de atrazina em água do lençol freático

As concentrações do herbicida na água do lençol freático estão apresentadas na tabela 14. Praticamente todas as amostras, que foram succionadas por lisímetros de aço poroso instalados a 60 cm da superfície do solo, coletadas a 112 e 144 dias após aplicação do produto, apresentaram resíduo do herbicida, mas em quantidade muito aquém de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

TABELA 14 Resíduo do herbicida atrazina em água de lençol freático succionada a 60 cm da superfície do solo.

Tratamentos	Água de lençol freático	
	112 dias	144 dias
	($\mu\text{g L}^{-1}$)	
Controle	0,05	0,02
Fosfatagem	0,06	nd
Calagem	0,05	nd
Calagem e fosfatagem	0,07	nd

Resíduos de atrazina não detectados (nd).

Nota-se que, aos 112 dias, a atrazina estava presente na água do lençol freático em maiores concentrações do que aos 144 dias. Observando-se o gráfico de monitoramento do lençol freático e de precipitação (Figura 9), verifica-se que, nesse período, o lençol freático encontrava-se em fase de drenagem de 40 para 70 cm de profundidade, consequência de um período de menores

precipitações. Então, os resíduos de herbicida avaliados nesse período podem ter sofrido influência de camadas acima da analisada, principalmente porque os coeficientes de partição (K_d) dessas profundidades são considerados muito baixo (0,72 e 0,48 L kg⁻¹).

O mesmo ocorreu nas amostras analisadas aos 144 dias. O lençol encontrava-se a 40 cm, quando foi succionado a 60 cm, após um período de intensa precipitação. Nesse período, o lençol freático chegou a alcançar 30 cm de profundidade da superfície do solo e logo foi drenado para 45 cm (Figura 9).

Pode-se concluir, então, que além de o herbicida atrazina alcançar profundidades e contaminar o lençol freático, esse último, por ser dinâmico, contribui para a redistribuição do herbicida no perfil do solo.

4 Conclusões

O coeficiente de partição (K_d) diminui com a profundidade, atingindo valores menores que 1, abaixo de 35 cm de profundidade.

Calagem e fosfatagem contribuíram para a redução dos valores de K_d .

O deslocamento superficial e subsuperficial do herbicida atrazina foi modificado após tratamentos com calagem e fosfatagem.

As parcelas de perda de solo que receberam calagem mais fosfatagem foram as que mais contribuíram para o deslocamento da atrazina no perfil do solo, seguida das parcelas que receberam somente calagem, demonstrando serem práticas que contribuem para o aumento da concentração do herbicida atrazina na água do lençol freático.

A atrazina foi encontrada em todas as amostras de água de enxurrada e em sedimentos de perdas de solo, até 144 dias após sua aplicação no campo.

5 Referências Bibliográficas

ABATE, G.; MASINI, J. C. Influence of thermal treatment applied to Fe(III) polyhydroxy cation intercalated vermiculite on the adsorption of atrazine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, n. 9, p. 3555-3560, Apr. 2007.

ARANTES, S. A. C. M. **Sorção de atrazina em solos da bacia do Rio das Mortes e seu movimento em Latossolo Vermelho distroférico sob plantio direto e convencional**. 2005. 78 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo)- Universidade Federal de Lavras, Lavras.

ARANTES, S. A. C. M.; LIMA, J. M.; NÓBREGA, J. C. A.; GUILHERME, R.G.; JULIÃO, L. G. F.; JESUS, E. A. Sorção da atrazina em solos representativos da sub-bacia do Rio das Mortes, MG. **Pesticidas: revista de ecotoxicologia e meio ambiente**, Curitiba, v. 16, p. 101-110, jan/dez. 2006.

BERTONI, J.; LOMBARDI NETO, F. **Conservação do solo**. São Paulo: Ícone, 1990. 355 p.

COGO, N. P. Uma contribuição à metodologia de estudo das perdas por erosão em condições de chuva natural: I - Sugestões gerais, medição de volume, amostragem e quantificação de solo e água da enxurrada. In: ENCONTRO NACIONAL DE PESQUISA SOBRE CONSERVAÇÃO DO SOLO, 2., 1978, Passo Fundo. **Anais...** Passo Fundo: Embrapa, 1978. p. 75-97.

CORREIA, F. V.; MACRAE, A.; GUILHERME, L. R. G.; LANGENBACH, T. Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brazil. **Chemosphere**, Oxford, v. 67, n. 5, p. 847-854, Mar. 2007.

DAY, P. R. Particle fractionation and particle size analysis. In: BLACK, C. A.; EVANS, D. D.; ENSMINGER, L. E.; WHITE, J. L.; CLARK, F. E. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1965. v. 1, p. 545-567.

DE MARIA, I. C. Cálculo da erosividade da chuva. In: INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS. **Manual de programas de processamento de dados e de laboratório para fins de experimentação em conservação do solo**. Campinas: IAC-SCS, 1994.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa do Solo. **Manual de métodos de análise do solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

GAO, J. P.; MAGUHN, J.; SPITZAUER, P.; KETTRUP, A. Sorption of pesticides in the sediment of the teufelsweiher pond (Southern Germany). **Water Research**, Oxford, v. 32, n. 5, p. 1662-1672, 1998.

GENUCHTEN, M. Th. van. A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 44, p. 892-898, 1980.

GUALBERTO, V. **Efeito de fosfato na retenção de triadimenol em amostras de solo**. 2002. 33 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

HILLER, E.; KRASCENITS, Z.; CERNANSKY, S. Sorption of acetochlor, atrazine, 2,4-D, chlorotoluron, MCPA and trifluralin in six soils from Slovakia. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 80, n. 5, p. 412-416, 2008.

HORNSBY, A. G.; WAUCHOPE, R. D.; HEMER, A. E. **Pesticide properties in the environment**. New York: Springer-Verlag: 1996.

JÓZEFACIUK, G.; SOKOLOWSKA, Z.; HAJNOS, M.; HOFFMANN, C.; RENGER, M. Large effect of leaching of DOC on water adsorption properties of a sandy soil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 14, n. 1/2, p. 125-137, 1996.

KLEINSCHMITT, A. R. B.; DICK, D. P.; SELBACH, P. A.; SANTOS, M. Dessorção do herbicida atrazina e atividade microbiana em duas classes de solo do Estado do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, v. 36, n. 6, p. 1794-1798, 2006.

KOOKANA, R. S.; JANIK, L. J.; FOROUZANGO HAR, M.; FORRESTER, S. T. Prediction of atrazine sorption coefficients in soils using mid-infrared spectroscopy and partial least-square analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 9, p. 3208-3213, 2008.

LAVY, T. L.; ROETH, F. W.; FENSTER, C. R. Degradation of 2,4-D and atrazine at three soil depths in the field. **Journal of Environmental Quality**, v. 2, n. 1, p. 132-137, 1973.

LIMA, D. M. de. **Sorção e deslocamento miscível da atrazina em amostras de Latossolos**. 2004. 66 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

MANDELBAUM, R. T.; WACKETT, L. P.; ALLAM, D. L. Mineralization of the s-triazine ring of atrazine by stable bacterial mixed cultures. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 59, n. 6, p. 1695-1701, 1993.

MESQUITA, M. G. B. F.; FERREIRA, M. M.; CURI, N.; EVANGELISTA, A. R. Dispersão da fração argila e estabilidade de agregados em função da aplicação de calcário e gesso agrícola em Latossolo cultivado com Andropogon e Estilosantes. **Ciência e Prática**, Lavras, v. 17, n. 14, p. 329-336, 2003.

MYERS, R.; THIEN, S. J. Soil permeability in a ammonium and phosphorus application zone. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v. 55, n. 3, p. 866-871, 1991.

OLSEN, S. R.; WATANABE, F. S. A method to determine a phosphorous adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 21, p. 144-149, 1957.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. 2002. 149 p. Tese (Doutorado em Agronomia)-Universidade de São Paulo, Piracicaba.

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J. B.; TORNISIELO, V. L. Degradação e sorção de ametryn em dois solos com aplicação de vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, p. 975-981, 2001.

QUEIROZ, B. P.; MONTEIRO, R. T. Degradação de ¹⁴C-atrazina em solo sob condições semicontroladas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 4, p. 849-856, 2000.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicida**. 5.ed. Londrina: IAPAR, 2005. 592p.

ROTH, C. M.; PAVAN, M.A. Effects of lime and gypsum on clay dispersion and infiltration in samples of a Brazilian Oxisol. **Geoderma**, Amsterdam, v. 48, n. 34, p. 351-361, 1991.

ROTH, C. M.; PAVAN, M. A.; CHAVES, J. C. D.; MEYER, B.; FREDE, H. G. Efeitos da aplicação de calcário e gesso sobre a estabilidade de agregados e infiltração de água em um Latossolo Roxo cultivado com café. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.10, n. 2, p. 163-166, 1986.

SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto**. 2.ed. Belo Horizonte: DESA, 1996. 243 p.

SPOSITO, G. Soil organic matter. In: _____. **The chemistry of soils**. Oxford: Oxford University, 1989. Chap. 3, p. 42-65.

UETA, J.; PEREIRA, N. L.; SHUHAMA, I. K.; CERDEIRA, A. L. Biodegradação de herbicidas e biorremediação: microrganismos degradadores do herbicida atrazina. **Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, Brasília, v. 2, n. 10, p. 10-13, set./out. 1999.

VASCONCELOS, F. C. W. **Transporte de atrazina influenciado por calagem e adubação fosfatada em ambientes de latossolos da Bacia do Rio das Mortes**. 2007. 119 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

VRYZAS, Z.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E.; SOULIOS, G.; PRODROMOU, K. kinetics on adsorption of metalachlor and atrazine and the conversion products in the soil profile of a river basin. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 58, p. 1186-1199, 2007.

CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR ATRAZINA EM UMA ÁREA DE CULTIVO DE MILHO DO MUNICÍPIO DE TRÊS CORAÇÕES-MG

Resumo

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a presença do herbicida atrazina em Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico e Gleissolo Melânico TB distrófico, em áreas de encosta e várzea, respectivamente, cultivadas com milho há onze anos, no município de Três Corações, MG. Isotermas de sorção da atrazina foram ajustadas à equação de Freundlich. A quantificação dos resíduos de atrazina nas amostras de água foi realizada por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), após a extração com diclorometano, com 101% de recuperação e $2 \mu\text{g L}^{-1}$ de limite de detecção do cromatógrafo e $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ de limite de detecção do processo. A extração de atrazina das amostras de solo foi feita com metanol e purificada por meio de cromatografia líquida de camada delgada. A quantificação foi feita também por CLAE, com 91% de recuperação e $4 \mu\text{g L}^{-1}$ de limite de detecção do cromatógrafo e $0,16 \mu\text{g kg}^{-1}$ de limite de detecção do processo. Os valores de K_d para os solos nas profundidades estudadas variaram entre 1,88 a $6,09 \text{ L kg}^{-1}$ e os valores de K_{oc} entre 150 a 184 L kg^{-1} . Na área de várzea, a atrazina foi encontrada em todas as amostras de solo analisadas após 154 dias da aplicação. Desde a primeira coleta, 30 dias após aplicação, o herbicida foi detectado na profundidade de 70 cm. As concentrações do herbicida encontradas na água do lençol freático, para todas as coletas, variaram entre 0,04 e $0,14 \mu\text{g L}^{-1}$. Na área de encosta, as concentrações de atrazina, nas profundidades de 0-10 e 30-40 cm, indicaram a presença do herbicida em 67% das amostras analisadas e, desse total, 75% ocorreram na profundidade de 0-10 cm e 25% na profundidade de 30-40 cm. A concentração de atrazina aumentou do terço superior para o terço inferior da encosta, para a profundidade de 0-10 cm. Neste estudo verificou-se que o escoamento superficial é uma importante forma de contaminação das partes mais baixas da encosta e de ambientes de várzea por atrazina. A erosão foi o principal meio de transporte da atrazina na encosta, sendo a lixiviação o processo mais importante na várzea. De forma geral, a frequência de aplicação da atrazina e a localização no relevo definem o processo de contaminação por esse herbicida.

Palavras-chave: pesticida, contaminação, erosão, lixiviação.

Abstract

This study aimed to evaluate the presence of atrazine in a dystrophic Yellow-Red Argisol – slope - and a dystrophic Melanic Gleisol – floodplain - in a corn field at Três Corações-MG, where atrazine has been applied for 11 years. Sorption isotherms were adjusted to Freundlich equation. The identification and quantification of atrazine in samples of water were carried out through extractions with dichloromethane and analysis by high performance liquid chromatography - HPLC, with recovery of 101 % and detection limit of 0.01 $\mu\text{g L}^{-1}$. The extraction from soil sample was done with methanol followed purification by thin layer chromatography. Quantification was also done by HPLC, with recovery of 91 % and detection limit of 0.16 $\mu\text{g kg}^{-1}$. The values of K_d ranged from 1.88 to 6.09 L kg^{-1} and K_{oc} ranged from 150 to 184 L kg^{-1} . In the floodplain area, atrazine was found in all soil samples, 154 days after application. Even at 30 days after application, the herbicide was found at 70 cm deep. The concentrations of herbicide found in groundwater ranged from 0.04 and 0.14 $\mu\text{g L}^{-1}$. For the slope area, atrazine was found in 75% of the samples from 0-10 cm depth, and 25% of the 30-40 cm depth. Concentration of atrazine in samples of the lower third of the slope, at 0-10 cm depth, was higher than in the middle and upper third of the slope. The lower the position in the landscape, the higher was the amount of atrazine found in the samples, showing that runoff was the main process of transportation of atrazine in the slope area; leaching was the most important process in the floodplain area. The application frequency of atrazine and location in the landscape defined the process of contamination by this herbicide.

Keywords: pesticide, contamination, erosion, leaching.

1 Introdução

A contaminação de recursos hídricos por moléculas de defensivos agrícolas pode ocorrer pelo escoamento superficial “runoff” e pelo transporte de fluxo de massa através do solo, até atingir a zona de saturação. Para o transporte por fluxo de massa, é necessário que o defensivo esteja na solução do solo.

A lixiviação e o escoamento superficial são as principais formas de transporte de moléculas não voláteis e solúveis em água. Essas moléculas são movimentadas no perfil, acompanhando o fluxo de água, o qual é governado pela diferença de potencial da água entre dois pontos. Quando uma molécula orgânica é lixiviada, ela pode atingir zonas subsuperficiais do solo e, em alguns casos, pode até mesmo alcançar o lençol freático, podendo acarretar impactos ambientais consideráveis (Lavorenti et al., 2003).

O movimento desses produtos ao longo da superfície do solo em áreas inclinadas ocorre juntamente com o escoamento da água de chuva, podendo atingir rios, lagos ou partes baixas do terreno. Esse movimento é influenciado por fatores, tais como a taxa de aplicação do produto, propriedades do produto e do solo, o tempo entre a aplicação e o processo erosivo, a quantidade de precipitação e infiltração da água no solo, o relevo do terreno e o tipo de cobertura vegetal (Lavorenti, 1996).

A deposição é o resultado final do transporte superficial, a qual é influenciada pela velocidade da enxurrada, taxa de infiltração de água no solo e do tamanho das partículas às quais o produto pode estar adsorvido. É importante ressaltar que o transporte por escoamento superficial pode ocorrer quando esse estiver tanto sorvido aos coloides e sedimentos do solo quanto em solução.

O destino final dos defensivos agrícolas no solo é governado por uma série de reações, as quais dependem das propriedades físico-químicas do pesticida, dos atributos químicos, físicos e biológicos do solo, das plantas

envolvidas e das condições climáticas. As interações desses fatores resultam nos processos de retenção, transformação e transporte das moléculas no solo que, por sua vez, configuram um determinado período de dissipação para os pesticidas.

De forma geral, moléculas, como as do herbicida atrazina, quimicamente estáveis, com moderada solubilidade em água e baixa capacidade de sorção aos colóides do solo, apresentam considerável potencial de lixiviação.

Nesse contexto, este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o potencial de contaminação e a presença do herbicida atrazina em um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico – PVAd - e um Gleissolo Melânico TB distrófico – GMd - em área de encosta e de várzea no município de Três Corações, MG, ambas cultivadas com milho há onze anos com emprego sistemático de atrazina.

2 Material e Métodos

2.1 Caracterização da área

As áreas estudadas somam aproximadamente 50 ha, no município de Três Corações, sul de Minas Gerais, ao lado da rodovia MG 882, entre Três Corações e São Tomé das Letras, MG. Essas áreas localizam-se entre as seguintes coordenadas: 21°38'11,4" x 45° 10' 54,8"; 21°37'42,7" x 45° 10' 42,2"; 21°38'33,7" x 45° 10' 18,9"; 21°38'45,3" x 45° 10' 38,1" de latitude e longitude, respectivamente. Os solos representativos são Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico - PVAd, localizado na encosta, que ocupa aproximadamente 38 ha e Gleissolo Melânico distrófico - GMd, que ocupa 4,5 ha (Figura 1). Os 7,5 ha restantes estão localizados em várzea, onde não há cultivo agrícola.

Esses solos vêm sendo cultivados com milho há onze anos, com uma aplicação do herbicida atrazina (produto comercial Gesaprim[®] 500) na dose de 3,0 L ha⁻¹, entre os meses de outubro a dezembro. Para o manejo da fertilidade desses solos, é utilizada agricultura de precisão como ferramenta de amostragem e análise do solo, com o objetivo de manter a fertilidade o mais homogênea possível para as necessidades da cultura. A produtividade do milho nessa área é superior a 10 t ha⁻¹.

O Argissolo encontra-se há seis anos sob plantio direto. Após a colheita do milho, o gado é solto na área até o próximo plantio. O Gleissolo está localizado em uma várzea onde o lençol freático oscila entre 70 e 50 cm de profundidade; existem drenos nessa área a 50 cm de profundidade, para controle da profundidade do lençol. Em razão dessa localização, o plantio do milho e a aplicação do herbicida não são dependentes do início do período chuvoso, como no caso do Argissolo na encosta.

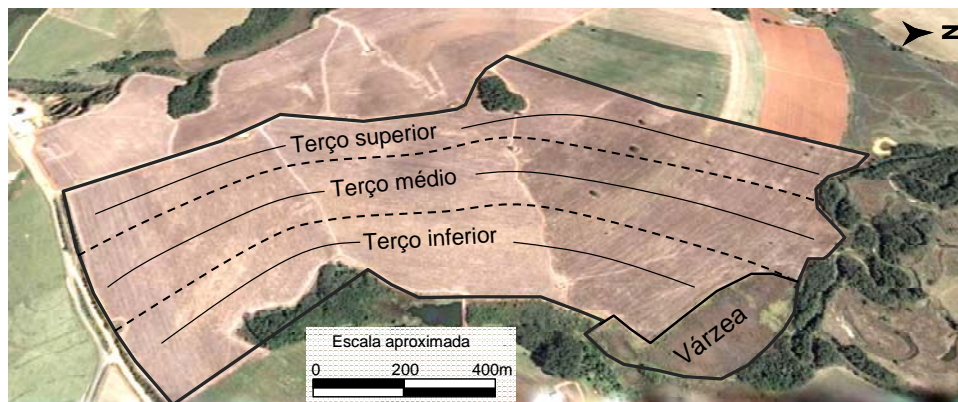


FIGURA 1 Vista aérea da área de cultivo de milho em Três Corações, MG.

2.2 Coleta e preparo das amostras para o ensaio de sorção

As amostras de solo, para o ensaio de sorção no Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico, foram coletadas em uma área de mata adjacente à área em estudo, nas profundidades de 0-10 e 30-40 cm. Para o Gleissolo Melânico, as coletas foram realizadas nas mesmas profundidades, em área próxima, também não cultivada. A amostragem foi realizada em triplicata, para formar uma amostra composta.

2.2.1 Ensaio de sorção

A sorção de atrazina foi quantificada pelo método de “batch” (batelada), de acordo com as seções 2.7.1, 2.7.2 e 2.7.3 (Capítulo 2). As metodologias diferenciaram-se apenas nas concentrações de atrazina utilizadas no ensaio, que foram de 0; 0,125; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 mg L⁻¹, que equivalem a 0; 0,58; 1,16; 2,32; 4,64; 11,6 e 23,2 µmol L⁻¹, preparadas em solução de CaCl₂·2H₂O (0,01 mol L⁻¹), utilizando-se o produto comercial Gesaprim 500[®].

2.3 Coleta e preparo das amostras para análise de atrazina

A área de encosta, correspondendo ao Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico, foi dividida em três subáreas e cada uma foi subdividida em três locais da encosta: terço superior (A), terço médio (B), terço inferior (C), conforme Figuras 2 e 3. Para cada subárea (1, 2 e 3) e para cada local na encosta (A, B e C), foram realizadas quatro coletas de solo, conforme figura 3, distanciadas 50 metros, que constituíram uma amostra composta, para cada profundidades (0-10 e 30-40 cm). A atrazina foi aplicada nessas áreas no dia 20/11/2007 e as coletas de amostras de solo foram realizadas 28, 52 e 119 dias após aplicação do herbicida na lavoura.

O Gleissolo Melânico Tb distrófico também foi dividido em três subáreas (R1, R2 e R3); para cada subárea, foram realizadas quatro coletas de solo e água do lençol freático, que também constituíram uma amostra composta. No caso da várzea, a distância entre os pontos de amostragem foi de 20 metros, para as profundidades de 0-10, 20-30, 40-50 e 60-70 cm. A atrazina nessa área foi aplicada no dia 16/10/2007 e as coletas realizadas 30, 62, 87 e 154 dias após aplicação do herbicida na lavoura.

Foram coletados, aproximadamente, 2 kg de cada amostra de solo e armazenados em câmara fria, a 4°C, para posterior análise.

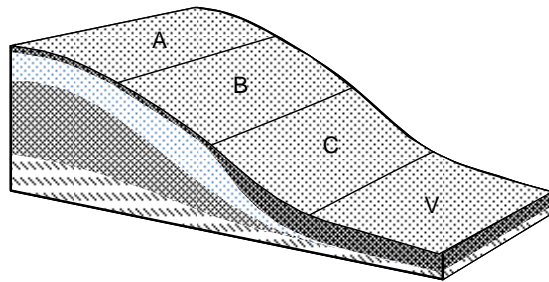


FIGURA 2 Esquema da área experimental, com Argissolo Vermelho-Amarelo, na encosta, e Gleissolo Melânico, na várzea. A: terço superior, B: terço médio, C: terço inferior da encosta e V: várzea.

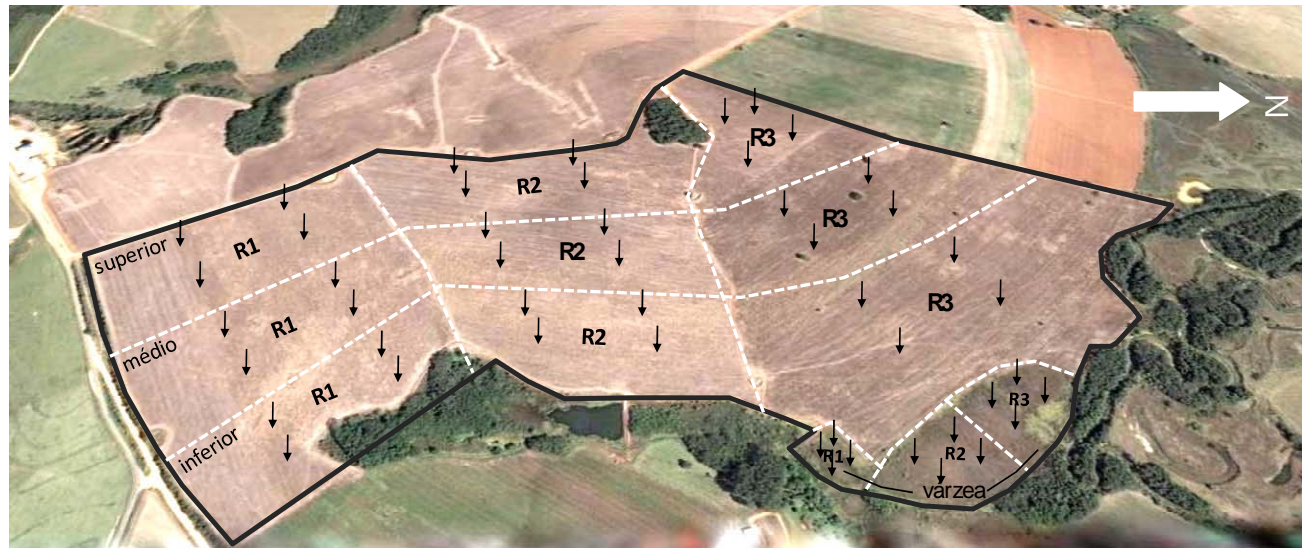


FIGURA 3 Esquema da coleta de solo para análise de resíduo do herbicida atrazina em área de cultivo de milho no município de Três Corações, MG. Setas representam os locais de amostragem na encosta e na várzea. R1 a R3 representam repetições.

2.3.1 Análise de atrazina nas amostras de solo

As amostras de solo foram secas ao ar (ao abrigo da luz) e maceradas para se obter partículas e agregados de diâmetro menor ou igual a 2 mm. Em seguida, as amostras de cada subárea e local na encosta foram homogeneizadas e armazenadas a 4°C, para determinação dos teores de atrazina.

A extração, purificação e quantificação de atrazina foram realizadas conforme descrito no Capítulo 2.

2.3.2 Análise de atrazina nas amostras de água do lençol freático

Para cada amostra de solo na área de várzea, foram amostrados 200 mL de água do lençol freático, em frasco de vidro de 200 mL. Essas amostras também foram armazenadas a 4°C, em câmara fria, para posterior análise. A extração, purificação e quantificação de atrazina foram realizadas conforme descrito no Capítulo 2.

2.4 Caracterização física e química dos solos

Nas amostras de solos coletadas para a análise de atrazina, foi feita também a caracterização física e química. A granulometria foi determinada pelo método da pipeta (Day, 1965). A areia total foi fracionada em conjunto de peneiras de malha 1; 0,5; 0,25 e 0,105 mm, em agitador mecânico, obtendo-se, assim, areia muito grossa, areia grossa, areia média, areia fina e areia muito fina, de acordo com o sistema de classificação United States Department of Agriculture, USDA (1975). Foram também determinados a argila dispersa em água (ADA) e o índice de flocculação de partículas.

Para a caracterização química, foram determinados o pH em água, cátions do complexo sortivo, fósforo disponível, matéria orgânica e carbono orgânico total, determinados segundo métodos compilados pela Embrapa (1997).

Nas amostras de solos coletadas para o ensaio de sorção, em áreas onde não se aplica atrazina, foram determinados pH e carbono orgânico total.

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização física e química dos solos

Os resultados da caracterização física e química das amostras de solos coletadas para o ensaio de sorção estão apresentados nas tabelas 1 e 2.

TABELA 1 Características físicas das amostras de solo do Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico e Gleissolo Melânico Tb distrófico, nas profundidades de 0-10 e 30-40 cm.

Características	Argissolo Vermelho-Amarelo		Gleissolo Melânico	
	0-10 cm	30-40 cm	0-10 cm	30-40 cm
Areia total	312	264	331	342
Silte	253	55	254	153
Argila	435	681	415	505
AMG ⁽¹⁾	8	8	14	8
AG ⁽²⁾	30	25	36	39
AM ⁽³⁾	56	44	52	60
AF ⁽⁴⁾	155	131	143	147
AMF ⁽⁵⁾	63	56	86	88
ADA ⁽⁶⁾	81	73	38	29
IF ⁽⁷⁾	81	89	91	94

⁽¹⁾areia muito grossa; ⁽²⁾areia grossa; ⁽³⁾areia média; ⁽⁴⁾areia fina; ⁽⁵⁾areia muito fina; ⁽⁶⁾argila dispersa em água; ⁽⁷⁾índice de floculação. Unidade do IF: %; demais parâmetros: g kg⁻¹.

TABELA 2 Atributos químicos das amostras de solo do Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico e do Gleissolo Melânico Tb distrófico, nas profundidades de 0-10 e 30-40 cm.

Atributos	Argissolo Vermelho-Amarelo		Gleissolo Melânico	
	0-10 cm	30-40 cm	0-10 cm	30-40 cm
pH água	6,7	5,4	6,5	6,1
P-Mel (mg dm ⁻³) ¹	3,4	2,3	8,2	3,4
P-rem (mg dm ⁻³) ²	7,5	4,7	8,0	5,4
K ⁺ (mg dm ⁻³)	154	72	168	56
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	3,5	1,3	5,2	2,2
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	1,2	0,5	3,2	0,8
SB (cmol _c dm ⁻³) ³	5,1	2,0	8,8	3,1
t (cmol _c dm ⁻³) ⁴	5,1	2,2	8,8	3,3
T (cmol _c dm ⁻³) ⁵	6,6	6,0	11,4	9,4
V (%) ⁶	77,2	33,1	77,3	33,3
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0	0,2	0	0,2
m (%) ⁷	0	9	0	6
COT (g kg ⁻¹)	15,8	10,2	40,5	32,2

¹P-Mehlich; ²P-remanescente; ³Soma de bases; ⁴CTC efetiva; ⁵CTC potencial; ⁶Saturação por bases; ⁷Saturação por alumínio; ⁸Carbono orgânico total.

3.2 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção e os parâmetros derivados do modelo de Freundlich para sorção da atrazina no Gleissolo Melânico Tb distrófico e no Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico, em duas profundidades, são apresentados na figura 4 e na tabela 3. Houve relação linear entre a concentração de equilíbrio na solução e a quantidade do produto sorvido. Dessa forma, o parâmetro K_f da isoterma de Freundlich será discutido como o coeficiente de partição (K_d).

O ajuste dos dados à equação linear produziu valores de $R^2 \geq 0,98$ e valores de $1/n$ entre 1,04 e 1,08. Infere-se com esse resultado, que os sítios de sorção são relativamente homogêneos para a faixa de concentração de atrazina avaliada, fazendo com que a sorção seja diretamente proporcional à concentração de atrazina na solução de equilíbrio.

Os valores de K_d para os solos e as profundidades estudadas variaram entre 1,88 e 6,09 L kg⁻¹, significando que, relativamente à quantidade inicial de atrazina adicionada à suspensão, 14% a 35% permaneceram na fase líquida como “potencial” para degradar e/ou ser lixiviada no solo. Os valores de K_{oc} variaram entre 150,53 e 184,20 L kg⁻¹. Os valores de K_d para o Gleissolo foram superiores aos do Argissolo, sendo os valores de K_{oc} praticamente idênticos entre os dois solos, exceto para a profundidade de 30-40 cm do Argissolo que, nesse caso, trata-se do horizonte B, mais argiloso.

Os valores de K_d encontrados neste estudo são considerados baixos e estão de acordo com os encontrados na literatura (Barriuso et al., 1992; Gomes, 2002; Prata, 2002; Arantes, 2005; Correia et al., 2007).

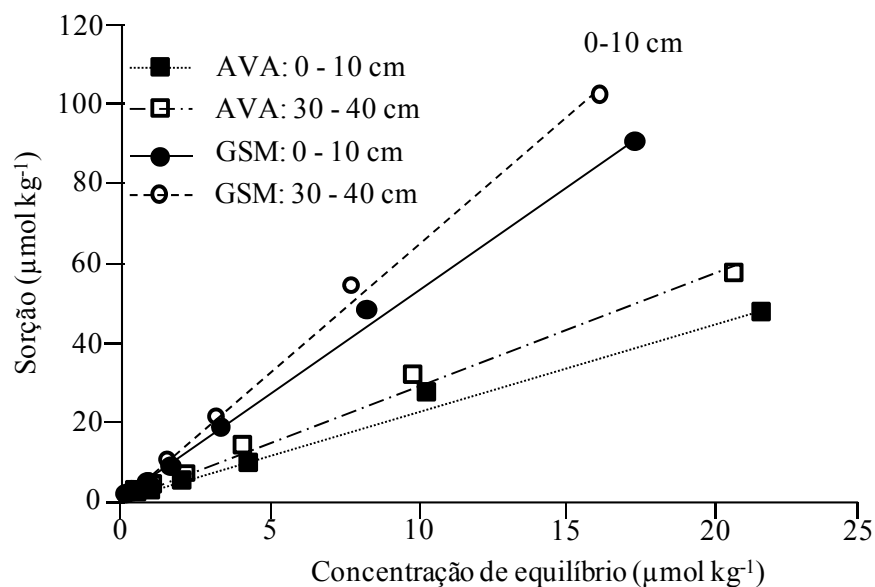


FIGURA 4 Isoterma de sorção de um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico – PVAd e um Gleissolo Melânico Tb distrófico - GMD de Três Corações, MG.

TABELA 3 Parâmetros de sorção de atrazina e valores de pH e carbono orgânico total, para o Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico e Gleissolo Melânico Tb distrófico, em duas profundidades.

Parâmetros de Sorção	Argissolo Vermelho-Amarelo		Gleissoso Melânico	
	0-10 cm	30-40 cm	0-10 cm	30-40 cm
K_d (L kg ⁻¹)	2,45	1,88	6,09	4,93
1/n	1,08	1,08	1,04	1,04
r^2 (%)	0,99	0,98	0,99	0,99
K_{oc} (L kg ⁻¹)	155,07	184,20	150,53	152,98
C_{org} (g kg ⁻¹)	15,8	10,2	40,5	32,2
pH _{H2O}	6,7	5,4	6,5	6,1
pH _{KCl}	5,8	4,6	5,8	4,8

Em reações no solo, a atrazina age como uma base fraca. Como a natureza iônica da matéria orgânica do solo aumenta com a elevação do pH, outro parâmetro a ser observado é a diferença entre o pK_a da atrazina (1,7) e o pH dos solos estudados. Essas diferenças influenciam a natureza dos mecanismos de sorção. Na faixa de pH dos solos estudados, a atrazina encontra-se principalmente na forma neutra, e a sorção ocorre principalmente por partição hidrofóbica, ficando praticamente restrita à fração orgânica dos solos.

3.3 Resíduo de atrazina na área experimental

3.3.1 Área da várzea - Gleissolo Melânico Tb distrófico

Os resultados das análises das concentrações de atrazina no perfil do solo da várzea e na água do lençol freático, sob cultivo de milho há onze anos, estão apresentados na tabela 4.

A atrazina foi encontrada em todas as amostras coletadas aos 154 dias após aplicação do herbicida na lavoura. Desde a primeira coleta, 30 dias após aplicação, o herbicida foi detectado a 70 cm de profundidade.

Nas duas primeiras coletas, o lençol freático encontrava-se a 70 cm e, nas duas últimas, a 50 cm; por isso, não foram realizadas as análises de resíduo de 60-70 cm para as duas últimas coletas. As concentrações médias do herbicida encontradas na água do lençol freático variaram entre 0,04 e 0,14 $\mu\text{g L}^{-1}$ e estão apresentadas na tabela 4.

Houve um decréscimo na concentração dos resíduos no solo (Figura 5), após sua aplicação, e aumento na quantidade de atrazina encontrada na água do lençol freático, tendo sido a lixiviação um importante processo de transporte de atrazina nesse ambiente de várzea.

TABELA 4 Quantidade de atrazina em um Gleissolo Melânico Tb distrófico em três áreas, quatro profundidades e quatro períodos de coleta, após aplicação do herbicida em várzea cultivada com milho, em Três Corações, MG.

Profundidade (cm)	Resíduo atrazina			
	30 dias	62 dias	87 dias	154 dias
(µg kg ⁻¹)				
Área 1				
0-10	8,83 (±0,73)	5,14 (±0,03)	4,80 (±0,07)	3,14 (±0,07)
20-30	6,52 (±0,47)	2,92 (±0,07)	2,42 (±0,03)	1,75 (±0,03)
40-50	1,85 (±0,18)	1,05 (±0,03)	0,78 (±0,10)	0,45 (±0,10)
60-70	0,85 (±0,02)	1,57 (±0,02)	-	-
Área 2				
0-10	10,03 (±0,01)	5,86 (±0,09)	5,14 (±0,07)	3,14 (±0,03)
20-30	6,73 (±0,04)	2,83 (±0,04)	2,25 (±0,05)	1,58 (±0,05)
40-50	1,06 (±0,14)	1,93 (±0,03)	1,38 (±0,07)	0,82 (±0,12)
60-70	0,88 (±0,07)	1,36 (±0,03)	-	-
Área 3				
0-10	7,34 (±0,51)	6,49 (±0,05)	5,52 (±0,05)	2,85 (±0,05)
20-30	4,45 (±0,51)	3,05 (±0,02)	1,49 (±1,49)	1,15 (±0,13)
40-50	1,95 (±0,17)	2,03 (±0,02)	1,80 (±0,03)	0,46 (±0,03)
60-70	0,38 (±0,05)	1,04 (±0,03)	-	-
*Água (µg L ⁻¹)	0,04 (±0,002)	0,06 (±0,006)	0,07 (±0,008)	0,14 (±0,015)

*Valores médios dos resíduos da atrazina em água do lençol freático. Número entre parênteses representam os desvios-padrões (3 repetições).

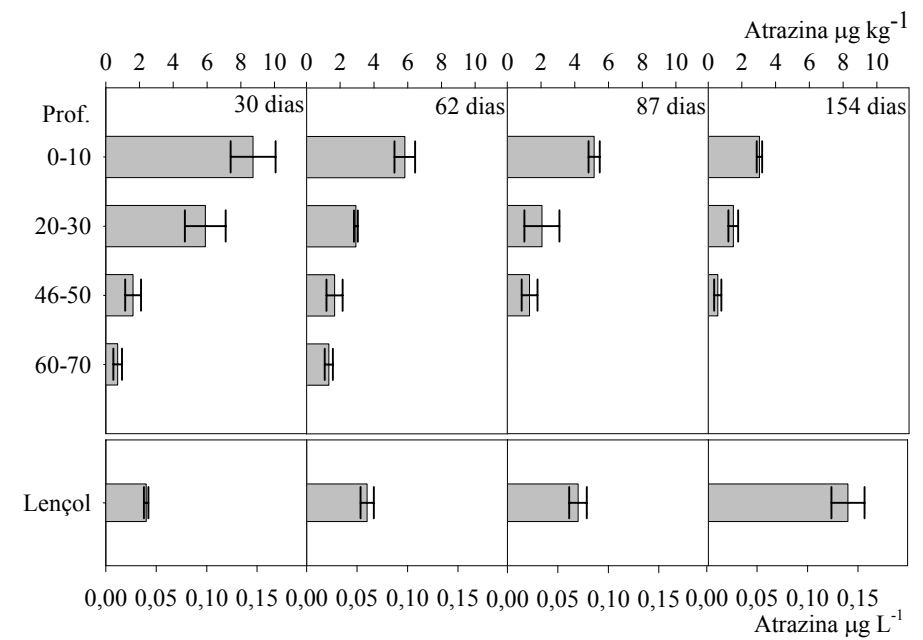


FIGURA 5 Quantidade de atrazina em um Gleissolo Melânico Tb distrófico para quatro profundidades e quatro períodos de coleta, após aplicação do herbicida na lavoura de milho em Três Corações, MG.

As quantidades de atrazina encontradas no solo muitos dias após sua aplicação têm ligação com o potencial desse solo de sorver a atrazina em superfície e subsuperfície, como observado na tabela 4. De acordo com Vivian et al. (2007), entre os componentes do solo, os principais sítios de adsorção para os herbicidas básicos, como a atrazina, são a matéria orgânica do solo. Segundo Traghetta et al. (1996), a matéria orgânica é responsável por até 70% da sorção de atrazina no solo.

Essas concentrações de atrazina detectadas no perfil do Gleissolo Melânico e na sua água de lençol freático, desde o primeiro mês após aplicação, podem ter influência dos outros anos de aplicação do herbicida na lavoura de milho. Nos EUA e na Europa, a atrazina tem sido encontrada em níveis superiores ao permitido ($3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ nos EUA e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ na Europa) em águas de lençol freático. Na Alemanha, sua utilização está proibida desde 1991, devido aos altos níveis encontrados na água (Paralta et al., 2003).

3.3.2 Área de encosta - Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico

As concentrações de resíduo do herbicida atrazina encontradas na área de encosta, nas profundidades de 0-10 e 30-40 cm, indicaram a presença do herbicida em 66,6% das amostras analisadas (Tabela 5). Desse total, 75% ocorreram na profundidade de 0-10 cm e 25% na profundidade de 30-40 cm.

Ressalta-se que a ocorrência de resíduo de atrazina na profundidade de 30-40 cm somente foi detectada no terço inferior da encosta, região de drenagem mais deficiente e, por isso, mais úmida.

No processo erosivo, o terço inferior da encosta tende a receber mais sedimentos e resíduos do que perder. Como o produto foi aplicado uniformemente em toda a encosta, a erosão é o fator mais provável a contribuir para que a parte mais baixa da encosta tenha apresentado maior concentração de resíduo do herbicida, como pode ser observado na figura 6.

O contrário ocorre com o terço superior e a meia encosta, que são regiões de perda de sedimentos; devido à declividade, o solo é erodido para regiões mais estáveis que, nesse caso, é o terço inferior da encosta e a própria várzea.

Na tabela 5, observa-se que a concentração de atrazina no terço inferior da encosta, para a profundidade de 0-10 cm, nos três períodos de coletas, é sempre maior, e para o terço superior, menor. Nesse caso, não se pode avaliar somente a última aplicação do herbicida na lavoura e que esse processo erosivo ocorreu todo nesse intervalo estudado. Deve-se lembrar que a área em estudo é cultivada há onze anos somente com milho e a atrazina é aplicada em todos os anos. Segundo Traghetta et al. (1996), a meia vida da atrazina no solo varia de 1,5 mês a 5 anos. Então, a concentração encontrada no terço inferior pode ter, também, influência das aplicações anteriores, já que esse herbicida possui alta persistência.

É interessante ressaltar que as porcentagens de dissipação da atrazina no terço superior, na meia encosta e no terço inferior foram, respectivamente, de 74%, 51% e 48%. Na parte mais baixa, a menor taxa de dissipação do herbicida pode ter relação com o teor de umidade, que é mais pronunciado no terço inferior desse solo, melhorando, dessa forma, as condições para preservar a matéria orgânica no ambiente.

TABELA 5 Análise de resíduo de atrazina em um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico para duas profundidades, três locais na encosta e três períodos de coletas, após aplicação do herbicida na cultura do milho na fazenda em estudo, Três Corações, MG.

Área/Local		Resíduo atrazina ($\mu\text{g kg}^{-1}$)					
		28 dias		52 dias		119 dias	
		0-10 cm	30-40 cm	0-10 cm	30-40 cm	0-10 cm	30-40 cm
1	A	3,96 ($\pm 0,04$)	nd	2,13 ($\pm 0,01$)	nd	0,76 ($\pm 0,02$)	nd
	B	4,51 ($\pm 0,05$)	nd	2,64 ($\pm 0,03$)	nd	1,71 ($\pm 0,01$)	nd
	C	6,92 ($\pm 0,04$)	0,14 ($\pm 0,005$)	3,80 ($\pm 0,04$)	0,18 ($\pm 0,01$)	3,09 ($\pm 0,03$)	0,26 ($\pm 0,01$)
2	A	2,58 ($\pm 0,07$)	nd	1,80 ($\pm 0,02$)	nd	0,85 ($\pm 0,01$)	nd
	B	2,82 ($\pm 0,03$)	nd	2,24 ($\pm 0,01$)	nd	2,09 ($\pm 0,02$)	nd
	C	8,03 ($\pm 0,33$)	0,21 ($\pm 0,01$)	4,70 ($\pm 0,03$)	0,19 ($\pm 0,01$)	2,39 ($\pm 0,07$)	0,11 ($\pm 0,01$)
3	A	4,87 ($\pm 0,08$)	nd	2,80 ($\pm 0,03$)	nd	0,59 ($\pm 0,02$)	nd
	B	5,09 ($\pm 0,16$)	nd	3,93 ($\pm 0,04$)	nd	1,76 ($\pm 0,02$)	nd
	C	7,27 ($\pm 0,21$)	0,22 ($\pm 0,01$)	5,48 ($\pm 0,03$)	0,35 ($\pm 0,02$)	3,65 ($\pm 0,03$)	0,23 ($\pm 0,01$)

A = Terço superior; B = Terço médio; C = Terço inferior. Números entre parênteses representam os desvios padrões. (nd): não detectado (abaixo do limite de detecção).

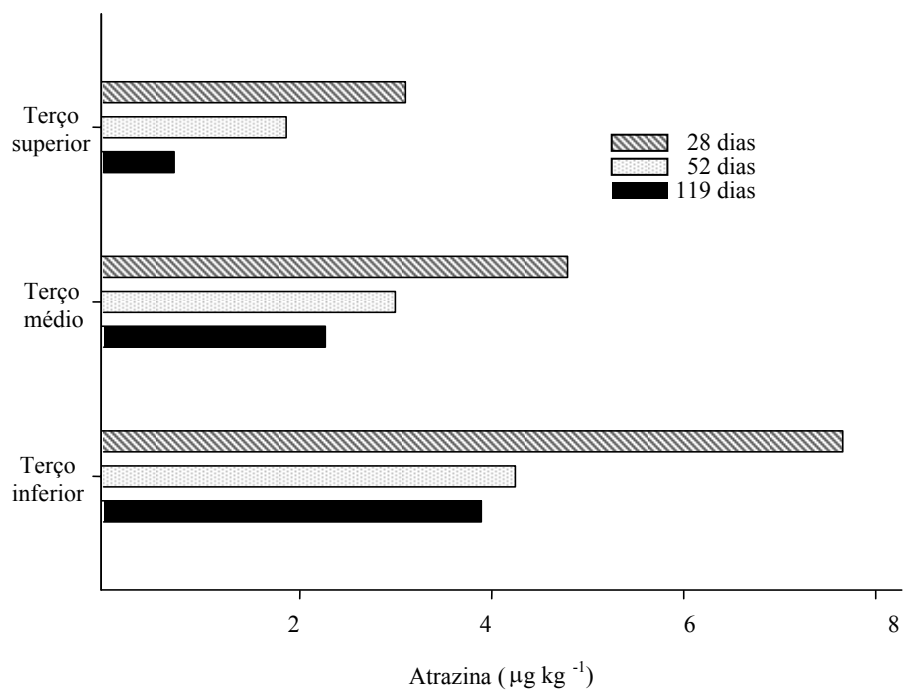


FIGURA 6 Concentração do resíduo do herbicida atrazina em três locais de coleta da encosta de um Argissolo Vermelho-Amarelo para a profundidade de 0-10 cm, dias após aplicação do herbicida no campo.

A perda de atrazina no solo por escoamento superficial pode ser intensificada em maiores declives, principalmente quando não se tem manejo conservacionista na área. Hermes et al. (1995), em estudo no qual avaliaram o grau de transporte superficial de 2,4-D, atrazina, trifluralina e do inseticida aldicarb, concluíram que atrazina e 2,4-D apresentaram comportamento semelhante. Houve decréscimo de concentração na água da enxurrada ao longo

do tempo e ocorreu maior perda por meio de escoamento superficial na primeira chuva.

Mesmo em área sob plantio direto, onde o aporte de material orgânico ao solo é maior e não há muita perda de sedimentos pela erosão, a água que desce a encosta carrega o produto para partes mais baixas. Nesse caso, o emprego de terraços é prática fundamental para reduzir o risco de contaminação de partes baixas da encosta, como áreas de várzeas, por esse produto.

4 Conclusões

O teor de matéria orgânica dos solos estudados, principalmente para o Gleissolo Melânico TB distrófico, demonstrou ser fundamental na retenção, na dissipação e na lixiviação do herbicida atrazina.

A erosão foi o principal fator de redistribuição da atrazina na encosta, contribuindo para que a parte mais baixa tivesse maior quantidade do herbicida.

O Gleissolo Melânico TB distrófico apresentou concentrações residuais do herbicida atrazina maiores que o Argissolo-Amarelo distrófico, em razão, principalmente, do teor de matéria orgânica encontrada nesse solo, demonstrando sua influência na adsorção do herbicida atrazina no solo.

A lixiviação foi o principal processo de redistribuição do herbicida no perfil do Gleissolo Melânico, o que mostra potencial de poluição de águas do lençol freático.

As concentrações encontradas nas amostras de água do lençol freático encontram-se abaixo do limite máximo permitido pelo Ministério da Saúde ($2,0 \mu\text{g L}^{-1}$).

De forma geral, a frequência de aplicação da atrazina e a localização no relevo definem o processo de contaminação por esse herbicida.

5 Referências Bibliográficas

ARANTES, S. A. C. M. **Sorção de atrazina em solos da bacia do Rio das Mortes e seu movimento em Latossolo Vermelho distroférico sob plantio direto e convencional**. 2005. 78 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo)-Universidade Federal de Lavras, Lavras.

BARRIUSO, E.; FELLER, Ch.; CALVET, R.; CERRI, C. Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brazilian Oxisols. **Geoderma**, Amsterdam, v. 53, n. 1/2, p. 155-167, 1992.

CORREIA, F. V.; MACRAE, A.; GUILHERME, L. R. G.; LANGENBACH, T. Atrazine sorption and fate in a Ultisol from humid tropical Brazil. **Chemosphere**: chemistry, physics and biology as focused on environmental problems, Oxford, v. 67, p. 847-854, 2007.

DAY, P. R. Particle fractionation and particle-size analysis. In: BLACK, C. A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1965. v. 1, p. 545-566.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa do Solo. **Manual de métodos de análises do solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

GOMES, J.; DICK, D. P.; SOUZA, R. F. Sorção de atrazina em Cambissolo Húmico do Rio Grande do Sul sob vegetação nativa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 26, n. 2, p. 521-528, 2002.

HERMES, L. C.; LIGO, M. A. V.; SOUZA, M. D.; VIEIRA, S. R.; ABAKERLY, R. B.; CASTRO, O. M. Perda por deflúvio superficial de 2,4-D, atrazina, aldicarb sulfóxido e trifluralina em solo Podzólico Vermelho-Amarelo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., 1995, Viçosa. **Anais...** Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 1995. p. 2415-2416.

LAVORENTI, A. Comportamento dos herbicidas no meio ambiente. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO, 1996, Jaguariúna. **Anais...** Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, 1996. p. 81-115.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos – Fundamentos. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M.; LOPES, A. S.; ALVAREZ V., V.H. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v. 3, p. 335-400.

PARALTA, E. A.; FRANCÉS, A. P.; SARMENTO, P. A. Caracterização hidrogeológica e avaliação da vulnerabilidade à poluição agrícola do aquífero mio-pleocénico da região de Canhesto (Alentejo). **Revista de Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos**, Porto, v. 14, p. 82-93, 2003.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. 2002. 149p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)-Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba.

TRAGHETTA, D. A.; VAZ, C. M. P.; MACHADO, S. A. S.; CRESTANA, S.; VIEIRA, E. M.; MARTIN-NETO, L. **Mecanismo de sorção da atrazina em solos**: estudos espectroscópicos e polarográficos. Brasília: Embrapa, 1996. p. 1-7, (Embrapa - Comunicado técnico, 14).

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Soil Conservation Service. Soil Survey Staff. **Soil taxonomy**: a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. Washington, 1975. 436 p.

VIVIAN, R.; GUIMARÃES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R.; SILVA, A. A. REIS, M. R.; SANTOS, J. B. Adsorção e dessorção de trifloxysulfuron-sodium e ametryn em solos brasileiros. **Planta Daninha**, Londrina, v. 25, n.1, p. 97-109, 2007.