



**DISTRIBUIÇÃO E DEGRADAÇÃO DO
HERBICIDA ATRAZINA EM SOLO
PODZÓLICO VERMELHO-AMARELO SOB
CONDIÇÕES DE CLIMA TROPICAL ÚMIDO**

FÁBIO VERÍSSIMO CORREIA

2000

FÁBIO VERÍSSIMO CORREIA

**DISTRIBUIÇÃO E DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA
EM SOLO PODZÓLICO VERMELHO-AMARELO
SOB CONDIÇÕES DE CLIMA TROPICAL ÚMIDO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Pós-graduação em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de "Mestre".

Orientadores

Prof. Tomaz Langenbach

Prof. Luiz Roberto G. Guilherme

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL
2000

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

Correia, Fábio Veríssimo

Distribuição e degradação do herbicida atrazina em solo Podzólico Vermelho-Amarelo sob condições de clima tropical úmido/ Fábio Veríssimo Correia. --

Lavras : UFLA, 2000.

83 p. : il.

Orientadores: Tomaz Langenbach, Luiz Roberto G. Guilherme.

Dissertação (Mestrado) – UFLA.

Bibliografia.

1. Poluição ambiental. 2. Herbicida. 3. Atrazina. 4. Adsorção. 5. Lixiviação. 6. Degradação. 7. Volatilização. 8. Erosão. 9. *Runoff*. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-363.7396

-631.45

-631.945

FÁBIO VERÍSSIMO CORREIA

**DISTRIBUIÇÃO E DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA
EM SOLO PODZÓLICO VERMELHO-AMARELO
SOB CONDIÇÕES DE CLIMA TROPICAL ÚMIDO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Pós-graduação em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de "Mestre".

APROVADA em 29 de fevereiro de 2000

Prof. José Maria de Lima

UFLA

Prof. Mário César Guerreiro

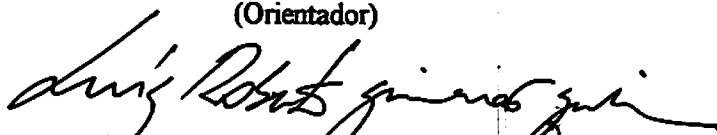
UFLA



Prof. Tomaz Langenbach

UFRJ

(Orientador)



Prof. Luiz Roberto G. Guilherme

UFLA

(Orientador)

**LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL**

ANEXO I - TABELA DE PREÇOS DE VENDA DE PRODUTOS
DE ALIMENTAÇÃO BÁSICA - 1974

Os preços apresentados na tabela foram fixados
de acordo com as condições de produção e de
distribuição em vigor no momento da elaboração
desta tabela, para o período de validade
de 12 meses.

Até 31 de dezembro de 1974

1974

até 31 de dezembro de 1974

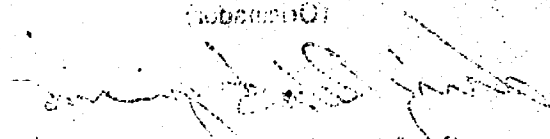
1974

até 31 de dezembro de 1974



Prof. Doutor Humberto
Lima

Coordenador



Prof. Doutor Humberto
Lima

Coordenador

REVISTA DE ECONOMIA - BRASIL

Ofereço

**"Porque dELE,
por ELE
e para ELE são todas as coisas"**

**Aos meus pais Gilberto Correia da Silva e
Miriam Verissimo Correia pelo incentivo e
oportunidade concedida a mim para chegar até
aqui e a meu irmão Gustavo Verissimo
Correia por sua amizade.**

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras - UFLA / Departamento de Solos e à Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), pela oportunidade de realização do curso e pela concessão da bolsa de pesquisa.

Aos Professores Tomaz Langenbach e Luiz Roberto G. Guilherme pela orientação, confiança, e acima de tudo, pelo convívio durante estes anos.

Aos Professores José Maria de Lima e Mário César Guerreiro pela excelente contribuição apresentada à dissertação.

Ao amigo e técnico de laboratório Edir Martins pelo grande apoio durante a execução deste trabalho e aos amigos do Laboratório de Ecotoxicologia (UFRJ) Denise Mano, Simone Maciel, Bárbara Castelo, Patrícia Österreicher, Patrícia Ferreira, Viviane Barbosa pela solidariedade e momentos convívios.

A todo corpo docente e discente e funcionários do Departamento de Ciência do Solo que de alguma maneira contribuíram para realização deste trabalho.

Aos companheiros de República Frank Boer e Flávio Magalhães pelo harmonioso convívio durante estes anos.

A Comunidade Sara Nossa Terra pelo grande acolhimento e momentos de deleite espiritual passados nesta cidade.

Aos jovens da ABU-Lavras pelos momentos de comunhão e crescimento.

Aos muitos amigos que me ajudaram na revisão e correção deste trabalho e abriram as portas de seus lares para me receberem com todo carinho.

À Márjory de Freitas Gimenez pelo carinho e pela relação construtiva que decidimos partilhar, compreendendo um ao outro, bem como a nós mesmos.

Aos meus familiares e acima de tudo a Deus.

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
CAPÍTULO 1.....	1
1 Introdução geral.....	1
2 Referencial teórico.....	4
2.1 Fatores que influenciam o comportamento de um pesticida.....	4
2.1.1 Matéria orgânica.....	4
2.1.2 Fase mineral.....	5
2.1.3 Acidez do solo.....	7
2.1.4 Potencial de óxido-redução.....	8
2.1.5 Condições ambientais.....	8
2.2 Transporte e transformação de pesticidas.....	10
2.2.1 Adsorção.....	10
2.2.2 Volatilização.....	12
2.2.3 Lixiviação.....	14
2.2.4 <i>Runoff</i>	14
2.2.5 Absorção pela planta.....	16
2.2.6 Degradação.....	17
3 Referencias bibliográficas.....	22
CAPÍTULO 2 Caracterização e estudo das isothermas de adsorção do herbicida atrazina em solo Podzólico Vermelho-Amarelo.....	31
RESUMO.....	31
ABSTRACT.....	32
1 Introdução.....	33
2 Material e métodos.....	34
2.1 Coleta e preparo das amostras.....	34
2.2 Ensaios de adsorção.....	35

2.3	Análise em cromatografia líquida de alta precisão.....	35
2.4	Isotermas.....	36
3	Resultados e discussão.....	36
3.1	Análise química, física e mineralógica.....	36
3.2	Adsorção.....	39
4	Conclusões.....	42
5	Referências bibliográficas.....	44
CAPÍTULO 3 Remoção de atrazina por <i>runoff</i> e lixiviação em		
solo Podzólico Vermelho-Amarelo.....		
	RESUMO.....	46
	ABSTRACT.....	47
1	Introdução.....	48
2	Materiais e método.....	50
2.1	Preparo do solo.....	50
2.2	Regime de rega.....	51
2.3	Coleta de amostras de <i>runoff</i> e erosão.....	51
2.4	Coleta de amostras de solo.....	52
2.5	Extração e purificação de atrazina e metabólitos.....	52
2.5.1	Atrazina e metabólitos no solo.....	52
2.5.2	Atrazina na água do <i>runoff</i>	53
2.5.3	Atrazina nos sedimentos do <i>runoff</i>	53
2.6	Análise em CLAE.....	53
3	Resultados e discussão.....	54
3.1	Distribuição de atrazina ao longo do perfil do solo.....	54
3.2	Formação de metabólitos.....	56
3.3	Perdas de atrazina por <i>runoff</i>	58
4	Conclusões.....	62
5	Referências bibliográficas.....	63

CAPÍTULO 4 Dinâmica e degradação da ¹⁴C-atrazina em solo Podzólico Vermelho-Amarelo no sistema de microcosmo.....	67
RESUMO.....	67
ABSTRACT.....	68
1 Introdução.....	69
2 Materiais e métodos.....	70
2.1 Coleta das amostras de solo e montagem do microcosmo.....	70
2.2 Preparo da solução de ¹⁴C-atrazina.....	72
2.3 Determinação da radioatividade.....	72
3 Resultados e discussão.....	73
3.1 Volatilização.....	73
3.2 Degradação.....	76
3.3 Lixiviação.....	78
3.4 Distribuição no perfil do solo.....	79
4 Conclusões.....	80
5 Referências Bibliográficas.....	81

RESUMO

CORREIA, Fábio Veríssimo. Distribuição e Degradação do Herbicida Atrazina em Solo Podzólico Vermelho-Amarelo sob Condições de Clima Tropical Úmido. Lavras: UFLA, 2000. 83p. (Dissertação - Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)*.

O herbicida atrazina tem sido freqüentemente detectado como contaminante de águas subterrâneas e superficiais em vários países. Com o objetivo de avaliar o risco de contaminação do ambiente com o herbicida atrazina, em solos sob condições de clima tropical úmido, foram executados experimentos de laboratório, campo e com o sistema de microcosmos. Dentre outras propriedades do solo, a determinação do coeficiente de distribuição (K_d) deste herbicida apresentou valores baixos ($0,95-1,18 \text{ L kg}^{-1}$), determinando a baixa capacidade de adsorção deste composto. No experimento de campo durante a simulação de chuvas torrenciais (200 mm mês^{-1}), observou-se que a percentagem de atrazina na água do *runoff* (2%) e adsorvido as partículas erodidas (0,5%), foi maior nos 2 dias após a aplicação do herbicida, atingindo valores decrescentes até o final do experimento. A atrazina aplicada no solo se distribuiu em maiores profundidades ($>50 \text{ cm}$). O sistema de microcosmo foi usado para rastrear o deslocamento da ^{14}C -atrazina por volatilização, lixiviação, distribuição ao longo do perfil do solo e degradação através da mineralização. Aproximadamente 0,33% da atrazina inicialmente aplicada foi volatilizada. A mineralização atingiu valores próximos a 0,25%, enquanto 4 a 11% foram medidos no lixiviado. A maior parte da radioatividade se distribuiu no solo, dos quais cerca de 75% se concentraram nos primeiros 5 cm. Os resultados discutidos neste trabalho indicam a potencial perda de atrazina por lixiviação, representando risco de contaminação de lençóis d'água.

* Comitê Orientador: Tomaz Langenbach - UFRJ (Orientador), Luiz Roberto G. Guilherme - UFLA (Orientador), José Maria de Lima - UFLA, Mário César Guerreiro - UFLA.

ABSTRACT

CORREIA, Fábio Veríssimo. Distribution and degradation of atrazine in an Ultisol (Podzólico Vermelho-Amarelo) under conditions of humid tropical climate. Lavras: UFLA, 2000. 83p. (Dissertation – Master of Science in Soil Science and Plant Nutrition)*.

Atrazine has been frequently detected as a contaminant of underground and surface waters in many countries. This study used laboratory and field experiments as well as a microcosm system to evaluate the risk of contamination of the environment with atrazine applied to a soil (Ultisol) under conditions of humid tropical climate. Adsorption experiments using the Freundlich isotherm revealed small values of K_f (0,95-1,18 L kg⁻¹), suggesting a small adsorption capacity of atrazine in this soil and a potential for movement in the liquid phase throughout the soil profile and its loss via runoff. A field experiment with heavy rain simulations (200 mm month⁻¹) showed that the percentage of atrazine in the runoff (2%) and that adsorbed onto the eroded particles (0,5%) were greater in the first 2 days after the herbicide application, followed by decreasing values till the end of the experiment. The applied atrazine leached throughout the soil profile (>50 cm depth). The microcosm system was used to trace ¹⁴C-atrazina losses via volatilization, leaching, distribution throughout the soil profile, and the degradation (mineralization). Approximately 0,33% of the applied herbicide was lost by volatilization. The mineralization reached values around 0,25%, while 4 to 11% had been measured in the leachate. The distribution of the radioactivity demonstrated that more than 90% of the herbicide remained in the soil, with 75% found in first the 5 cm. The results of this work indicate the potential for atrazine leaching in this soil, which represents a risk of contamination of water bodies.

* Guidance Committee: Tomaz Langenbach - UFRJ and Luiz Roberto G. Guilherme - UFLA (Major Professors), José Maria de Lima - UFLA, Mário César Guerreiro - UFLA.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

O uso intensivo de pesticidas promove, além de seu efeito sobre a praga alvo, efeitos sobre animais, plantas e microrganismos do ambiente. Grande parte destes pesticidas são compostos orgânicos chamados de xenobióticos (xeno=estranho, biótico=vida), estranhos à natureza e muitas vezes de difícil degradação, podendo estar associados ao fenômeno de poluição ambiental.

Atualmente, o Brasil representa o quinto mercado consumidor mundial de pesticidas, com cerca de 250 ingredientes ativos registrados no IBAMA. Dos pesticidas empregados (ingrediente ativo), 55% são herbicidas, 14% inseticidas e 15% fungicidas (SINDAG, 1998). Os restantes 16% incluem nematicidas, acaricidas, rodenticidas, moluscicidas e outros. Em contato com o solo, estes produtos estão sujeitos aos processos de adsorção, lixiviação, volatilização, degradação biótica e abiótica, e erosão hídrica (dissolvido ou adsorvido as partículas), além de poderem ser absorvidos e translocados na planta.

Embora exista um considerável volume de literatura definindo o problema de poluição ambiental com estes compostos, a maioria das investigações tem sido conduzidas em solos sob condições de clima temperado, predominantemente na Europa e América do Norte. Portanto, o destino de pesticidas e seus metabólitos em solos tropicais e os mecanismos que regem a distribuição deste produtos devem ser melhor estudados.

Os dados de temperatura da região tropical exibem valores bem mais elevados, além de apresentarem menor variação durante as estações do ano, quando comparados às zonas temperadas. Devido à uniformidade de temperatura, o índice e distribuição das chuvas também é diferenciado nos trópicos. O regime pluviométrico nos trópicos úmidos é muito variado ao longo

do ano, enquanto o índice pluviométrico se apresenta melhor distribuído nas regiões temperadas. Esta diferença entre os climas interfere fortemente na capacidade de biodegradação e no movimento com a água no solo. Na região temperada o movimento de água no solo é predominantemente descendente, enquanto na região tropical se alterna entre o movimento descendente, e ascendente.

Estas condições ambientais distintas levaram a diferenças significativas nos solos da região tropical úmida, como a predominância no solo, de altos teores de argila em relação ao silte, elevado grau de alteração de minerais primários, predominando os minerais secundários, argila do tipo caulinita e sesquióxidos (termo incluso para óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos) de ferro e alumínio, além dos diferentes tipos de cobertura vegetal e macro e micro fauna formada sobre estes solos. Em regiões tropicais, são observados temperaturas mais elevadas nas camadas superficiais dos perfis, e como consequência, maior decomposição da matéria orgânica, acumulação de óxidos de ferro e alumínio, pela elevada taxa de intemperismo. Temperaturas mais elevadas (superiores a 45°C), podem ser atingidas no verão, particularmente nas regiões mais áridas, chegando a inibir alguns processos biológicos nos solos.

Estas e outras características devem ser consideradas nos estudos de degradação e transporte de pesticidas em regiões tropicais. Uma vez que o uso de pesticidas será mantido no futuro, a questão que se coloca é de como evitar os problemas daí decorrentes. No esforço para o desenvolvimento de uma agricultura sustentável, o controle biológico esta permitindo uma redução no uso de muitos pesticidas necessários ao combate de insetos, fungos e bactérias, porém o uso de herbicidas tem crescido no intuito de aumentar a produtividade agrícola.

Dentre os inúmeros herbicidas utilizados na agricultura brasileira, o presente estudo teve como alvo o herbicida atrazina (2-cloro-4-etil-6-isopropil-s-

triazina), um dos pesticidas mais usados no controle de ervas daninhas de folhas largas, nas culturas de milho, cana de açúcar, sorgo e outras. A atrazina foi desenvolvida em 1952 pela Ciba-Geigy, Suíça, e patenteada em 1958 (Knuesli, 1970).

Inúmeros estudos, desde então, têm demonstrado o potencial poluidor deste pesticida na contaminação de rios (Squillace e Thurman, 1992) e águas subterrâneas (Koterba, Banks e Shedlock, 1993), em concentrações superiores à $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$; ultrapassando os limites estabelecidos para águas potáveis em alguns países da Europa. Por esta razão, o uso deste pesticida tem sido reduzido de 3 kg ha^{-1} para $1,5 \text{ kg ha}^{-1}$ (ingrediente ativo) na França, sendo proibido na Alemanha desde 1991.

Diante do exposto, o presente trabalho se propôs, em condições de laboratório, estudar a capacidade de adsorção, bem como a distribuição deste composto por volatilização, lixiviação, adsorção ao longo do perfil do solo, assim como a sua degradação até completa mineralização em CO_2 , sob condições de clima tropical úmido. Experimentos em condições de campo também foram feitos por serem mais representativos das condições naturais, permitindo além da distribuição da atrazina e seus metabólitos nas diferentes camadas dos solo, medir a perda deste composto por *runoff*.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Fatores que influenciam o comportamento de um pesticida no solo

2.1.1 Matéria orgânica

Um grande número de trabalhos relata o papel e a importância da matéria orgânica nativa ou adicionada ao solo na adsorção e retenção de pesticidas. Solos com baixos teores de matéria orgânica possuem baixa capacidade de adsorção, favorecendo as perdas do produto por lixiviação (Kruger et al., 1993). Dependendo do mecanismo de ligação e da força de retenção dos pesticidas na matéria orgânica, estes produtos podem ter sua persistência prolongada, a medida que a molécula se torna inacessível à ação de microrganismos degradadores.

Estudos com triazinas revelam a complexação destes compostos com a matéria orgânica, ocorrendo principalmente nas substâncias húmicas (ácidos fúlvicos e húmicos), uma vez que estas substâncias são predominantemente polímeros amorfos, que podem existir como partículas tridimensionais ou como envoltório de partículas minerais (Hayes, 1970 e Senesi, 1992). Porém, vários autores discutem sobre os mecanismos envolvidos neste processo, devido à ampla variedade de sítios potenciais de interação na superfície da matéria orgânica (Senesi e Testini, 1982, Wang et al., 1990; Piccolo, 1994).

Os mecanismos e as quantidades adsorvidas de alguns pesticidas pela matéria orgânica têm sido relacionados com o pH da solução e a estrutura molecular do produto. Este comportamento foi observado nos estudos de Reinhard, Ehlers e Nel (1990), onde a elevação do pH do solo promoveu o aumento de cargas negativas (pH dependente) e, conseqüentemente, da capacidade de troca catiônica (CTC) da matéria orgânica. Entretanto, a

capacidade de adsorção do herbicida atrazina não foi maior, pois a elevação do pH também diminuiu as cargas positivas desta molécula. O efeito do pH descrito por Huang, Grover e Mckercher (1984) apresentou diminuição na adsorção de atrazina; no entanto, este processo ainda foi maior na camada de 0-30 cm, na qual predominava a matéria orgânica.

Além da retenção de pesticidas, o aumento na atividade microbiana tem sido diretamente relacionada com o teor de matéria orgânica do solo, aumentando conseqüentemente a capacidade de degradação (Felsot e Dzantor, 1991). Porém, seu efeito não é bem esclarecido, pois enquanto alguns pesticidas são degradados rapidamente em solos contendo elevados teores de matéria orgânica, outros são degradados lentamente (Kearney, Kaufman e Alexander (1967).

Khan (1978 a e b) observou que algumas transformações abióticas foram intensificadas pela matéria orgânica do solo, efeito observado por Armstrong, Chesters e Harris (1967), quando a velocidade de hidrólise das s-triazinas foi maior com o aumento no teor de matéria em solos esterilizados. Outra reação abiótica, não tão bem conhecida, envolve a fotólise indireta de pesticidas, quando as substâncias húmicas provavelmente absorvem a energia da luz, desencadeando e acelerando uma série de reações (Wolfe, Mingelgrin e Miller 1990).

2.1.2 Fase mineral

(Apesar do processo de adsorção ocorrer em maior proporção na matéria orgânica, alguns autores têm destacado a importância dos componentes da fração argila (esmectitas, caulinita, ferrihidrita e goethita) na capacidade de adsorção de pesticidas (Foloni et al., 1997; Moreau-Kervevan e Mouvet, 1998). Como o solo tem, via de regra, um gradiente decrescente no teor de matéria

orgânica da superfície para camadas mais profundas, torna-se importante a capacidade de adsorção dos componentes minerais. Estudos de Wehtje et al. (1984) mostraram que embora o teor de matéria orgânica tenha decrescido de 17 g kg⁻¹ na superfície para 1 g kg⁻¹ a 1,5 m de profundidade, a constante de adsorção (K_d) variou somente de 0,6 para 0,45 L kg⁻¹, indicando o possível efeito dos minerais no processo de adsorção. Huang, Grover e Mckercher (1984) verificaram que além das partículas de argila, os sesquióxidos presentes no solo tiveram uma grande capacidade de reter a atrazina. Após a destruição da matéria orgânica, a remoção dos sesquióxidos causou uma grande redução na adsorção deste herbicida. Os componentes amorfos possuem alta superfície específica e grupos funcionais doadores de prótons, que propiciam a protonação da atrazina, favorecendo sua adsorção nas superfícies negativas (Kwong e Huang, 1979 e Krovac et al., 1986). Green e Karickhoff (1990) afirmaram que o pH das superfícies coloidais é cerca de duas unidades menor que o medido em uma solução solo:água, favorecendo ainda mais a protonação da atrazina. Pouco se conhece sobre o mecanismo envolvido na adsorção de pesticidas por óxidos de ferro, porém Bonneau e Souchier (1994) sugeriram que, em solos com pH<8, os óxidos de ferro poderiam adsorver apenas componentes aniônicos, devido à superfície carregada positivamente, abaixo do ponto isoelétrico. Como os óxidos de alumínio possuem ponto isoelétrico próximos aos dos óxidos de ferro (Sparks, 1995) espera-se um comportamento semelhante para a gibbissita.

Muitas das propriedades físicas e químicas da porção mineral do solo dependem da proporção das frações de diferentes tamanhos das partículas que compõem o solo (areia, silte e argila). A diferença nas proporções destas partículas definem a textura do solo, que talvez seja um dos fatores mais importantes no deslocamento de pesticidas e na determinação do uso do solo como um todo. Junto à textura, a estrutura de um solo define sua capacidade de

infiltração, porosidade e a retenção de umidade e nutrientes, fatores estes que influenciam diretamente a dinâmica de um pesticida.

Além da argila, muitos autores citam que o tipo de argilomineral também influencia grandemente na capacidade de adsorção. Os argilominerais compreendem os tipos 2:1 e 1:1, indicando a relação existente entre as lâminas de silício e alumínio. Nas argilas 1:1, as lâminas estão firmemente juntas, não são expansíveis, têm menor área de superfície específica e menor capacidade de adsorção do que as argilas 2:1 (Pierzynski, Sims e Vance 1994).

2.1.3 Acidez do solo

A acidez do solo pode influenciar de diferentes formas os processos de retenção e transformação de pesticidas, podendo afetar simultaneamente o adsorvato (molécula de pesticida) e o adsorvente (matéria orgânica e minerais de argila). Em condições mais ácidas, por protonação, o caráter ligeiramente básico da atrazina se transforma num cátion, que se liga às cargas negativas do solo (Weber, 1970). Porém, a protonação também ocorre na superfície das partículas, aumentando cargas positivas dependentes de pH, diminuindo a adsorção de cátions (Martin Neto, Vieira e Sposito, 1994). Experimento de adsorção de atrazina em ácidos húmicos e fúlvicos, obtidos de um solo Podzólico Vermelho-Amarelo, mostrou que a adsorção aumentou a partir de pH 1,5, até no máximo pH 3, reduzindo-se gradativamente até chegar a zero em pH 8 (Machado et al., 1997).

A acidificação do solo pode aumentar a concentração de sais solúveis e promover a formação de íon-hidrônio, modificando a força iônica da solução. O aumento na força iônica pode afetar a adsorção de alguns herbicidas através do efeito na solubilidade destes compostos. A solubilidade de algumas triazinas é reduzida em força iônica $>0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Gaynor e Van Volk, 1981). As

modificações na força iônica, em valores de pH excessivamente ácidos ou básicos, também afetam a atividade de enzimas microbianas, que são dependentes do íon H^+ , diminuindo as taxas de degradação do produto com a redução da atividade microbiana. A persistência da atrazina no solo normalmente aumenta com o aumento do pH, profundidade, umidade e redução da temperatura (Lavy, Roeth e Fenster, 1973).

2.1.4 Potencial de óxido-redução

O potencial redox determina a relação entre a atividade dos compostos oxidados e reduzidos. Em condições de baixa aeração podem estar presentes, na solução do solo, concentrações apreciáveis de espécies catiônicas reduzidas, como Fe^{+2} , podendo ter forte influência nas transformações abióticas dos pesticidas na fase líquida, uma vez que os metais têm ação catalítica.

O potencial do Fe^0 na remediação de solos e aquíferos contaminados com atrazina foi investigado por Singh et al. (1998). A adição deste elemento promoveu um aumento na mineralização da atrazina de 0,4 para 8,2% e aumentou a formação de resíduos ligados não extraíveis de 4,6 para 9,8%.

2.1.5 Condições ambientais

Condições ambientais como teor de umidade e temperatura influenciam grandemente a dinâmica de pesticidas no solo. O efeito do teor de água está diretamente ligado à maior ou menor concentração do pesticida na solução do solo. Maiores teores de água proporcionam a diluição do pesticida e conseqüente diminuição do potencial de adsorção, devido ao menor contato com as partículas do solo. Por este e outros motivos (variação de temperatura, luz, ventos, etc), os experimentos de adsorção em laboratórios fornecem constantes de adsorção bem

menores do que aqueles feitos com solos em condições de campo, com teor de umidade muito menor (Green e Obien, 1969).

A diluição de pesticidas na solução também favorece o contato e a absorção pelas raízes da planta, promovendo a bioacumulação e, às vezes, fitotoxicidade. Porém, no caso das triazinas, a bioacumulação e a fitotoxicidade não são considerados como os efeitos principais, visto que o aumento do teor de água favorece primeiramente o movimento do pesticida no perfil do solo (Bacci et al., 1989).

Um experimento em Terra Roxa Estruturada (Souza, 1993) revelou que a aplicação da atrazina com elevado teor de água no solo levou a perdas significativas do herbicida, atingindo regiões fora do alcance das raízes, com conseqüente risco de contaminação do lençol freático. Estas respostas corroboraram com os resultados de Bacci et al. (1989), que registraram a presença de atrazina até 320 cm de profundidade e a consideraram como um composto de alto risco de contaminação.

Por outro lado, baixos teores de umidade reduzem a biomassa microbiana, responsável pela degradação, e diminuem a disponibilidade do pesticida na solução do solo (Moorman, 1994). Shelton e Parkin (1991) concluíram que o principal efeito do baixo teor de umidade está sobre a atividade microbiana e não a biodisponibilidade do pesticida. A umidade também auxilia nas trocas gasosas, além de dissolver e transportar diferentes nutrientes essenciais à sobrevivência dos microrganismos promotores de degradação (Alexander, 1977).

A temperatura é um parâmetro termodinâmico importante sobre diferentes reações (potencial redox e difusão dos líquidos e gases dentro solo) e sobre o metabolismo microbiano (Stotzky, 1972). As ligações físicas de baixa energia, como as forças de Van der Waals, diminuem com temperaturas

elevadas, enquanto as reações de troca de ligantes e transferência de cargas não sofrem maiores alterações (Hayes, 1970).

A temperatura pode interferir na ação microbiológica e, conforme o sistema usado na medição deste processo, o ressecamento que reduz a umidade do solo favorece a adsorção. Em solo Gley Húmico de uma área agrícola de São Paulo, a elevação da temperatura significou forte aumento nos resíduos ligados, particularmente com a temperatura de 40°C (Andréa et al., 1997).

As condições climáticas e a cobertura vegetal determinam a umidade e a temperatura do ar e do solo, sendo parâmetros particularmente distintos entre a região tropical úmida e a região temperada. As altas temperaturas nos trópicos podem favorecer não somente o aumento da atividade microbiana e a volatilização, mas também a fotólise (Wolfe, Mingelgrin e Miller, 1990).

2.2 Transporte e transformação de pesticidas

2.2.1 Adsorção

A adsorção é o resultado da ligação física ou química de uma substância à superfície dos constituintes do solo. Parte do produto aplicado pode ficar retido na matéria orgânica e nas argilas. No entanto, dependendo da energia de ligação envolvida neste processo, o pesticida está sujeito a reações reversíveis. Este processo é fundamental na disponibilidade do pesticida à biodegradação, lixiviação, *runoff* e volatilização (Clay e Koskinen, 1990 a e b; Roy e Krapac, 1994).

São diversas as formas de ligações física e químicas do herbicida atrazina à matéria orgânica e argila, as quais podem agir conjunta ou separadamente. Interações hidrófobicas, forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio são mecanismos comuns em argilas e ácidos húmicos (Bailey, White

e Rothberg, 1968; Choudhry, 1983 e Senesi, 1992). Transferência de cargas é um mecanismo específico de adsorção de triazinas a ácidos húmicos (Senesi, 1992; Piccolo et al., 1992). Triazinas protonadas também podem ser adsorvidas em ácidos húmicos por ligações iônicas (Choudhry, 1983; Senesi, D'orazio e Miano, 1995); protonação e adsorção catiônica têm sido sugeridas como mecanismo de adsorção da atrazina em montmorillonita (Tercé e Calvet, 1978). Em solos e aquíferos, a interpretação dos mecanismos de adsorção/dessorção é complexa devido à heterogeneidade das frações orgânicas e inorgânicas (Wang, Gamble e Langford, 1992; Laird et al., 1994).

A caracterização do grau de adsorção-dessorção da atrazina em solos tem sido extensivamente estudada com o uso dos coeficientes de adsorção (K_d) e de Freundlich (K_f), e a dependência destes parâmetros com fatores bióticos e abióticos (Vaz, 1994 e Oliveira, 1998). A constante K_d às vezes não é exata o suficiente para descrever a adsorção de um pesticida em uma faixa ampla de concentração. Por este motivo, a isoterma de Freundlich tem sido mais utilizada para descrever este fenômeno, com o ajuste empírico que produz os coeficientes K_f e n . A constante ou o coeficiente de Freundlich (K_f) representa a intensidade da sorção, ao passo que $1/n$ representa a não linearidade da isoterma. Os valores de K_d e K_f se equivalem quando $n=1$, e à medida que n se desvia da unidade, o K_f torna-se mais adequado para descrever a adsorção, visto que o K_d se torna específico para a concentração na qual foi determinado.

A Tabela 1.1 apresenta o critério utilizado pelo IBAMA na classificação dos solos quanto à capacidade de adsorção, baseada no coeficiente de Freundlich (K_f).

TABELA 1.1 Critério do IBAMA para classificação dos solos quanto à capacidade de adsorção, baseado no coeficiente de Freundlich, K_f .

Valores de K_f ($L\ kg^{-1}$)	Classificação
0-24	Baixa
25-49	Média
40-149	Grande
150	Elevada

2.2.2 Volatilização

Volatilização é a passagem de um pesticida da fase líquida para a fase de vapor, sendo afetada por diversos fatores, tais como características químicas e físicas do solo, condições climáticas (temperatura, insolação, vento e chuva) e do produto (Triegel e Guo, 1994). Este processo tem provocado discussão sobre a presença de pesticidas em locais em que nunca haviam sido aplicados, além do efeito de alguns pesticidas na depleção da camada de ozônio do planeta.

Além das propriedades do pesticida, como a sua solubilidade em água, e de características estruturais básicas como natureza, número e posição de grupos funcionais, o valor da pressão de vapor pode sugerir o potencial de perda por volatilização (Tabela 1.2).

TABELA 1.2 Valores da pressão de vapor de alguns herbicidas.

Herbicidas	Pressão de vapor	Temperatura
	mm Hg	°C
2,4-D isopropylester	$1,0 \times 10^{-2}$	25
Diuron	$3,0 \times 10^{-6}$	50
Simazina	$6,1 \times 10^{-9}$	20
Atrazina	$3,0 \times 10^{-7}$	20
Prometon	$2,3 \times 10^{-6}$	20
Ametrina	$8,4 \times 10^{-7}$	20
Prometrina	$1,0 \times 10^{-6}$	20
Terbutrina	$9,6 \times 10^{-7}$	20

FONTE: Dubach, 1970

Quanto maior a pressão de vapor, mais intensa será a volatilização do composto. As triazinas mostram uma volatilidade relativamente baixa, enquanto outros produtos devem ser imediatamente incorporados após sua aplicação no solo, para que tenham efeito rápido e não sejam perdidos na forma de vapor para atmosfera.

A quantidade e o tipo de cobertura vegetal foram citados por alguns autores, como uma característica importante, influenciando o processo de volatilização. Scheumert et al. (1986) observaram, em condições de laboratório, que 0,5; 0,8 e 0,8% de ^{14}C -atrazina foi perdida por volatilização em solos plantados com milho na concentração de 1 mg kg^{-1} e cevada em concentrações de 1 e 6 mg kg^{-1} , respectivamente. Os dados empíricos indicam que a perda por volatilização do herbicida atrazina é muito reduzida, fato comprovado com os

cálculos teóricos de volatilidade, considerando a pressão de vapor e a constante de Henry¹, calculada com base na solubilidade em água (Lyman et al., 1982).

2.2.3 Lixiviação

As perdas de pesticidas por lixiviação estão intimamente ligadas à capacidade de adsorção dos componentes do solo, a solubilidade do produto e a quantidade de água que atinge o solo pela chuva ou irrigação. O composto atravessa distintas camadas do solo, as quais apresentam capacidades diferentes de adsorção, e onde também ocorrem diferentes processos de degradação.

O movimento descendente do pesticida é intensificado quando o solo possui rachaduras, canais ou descontinuidades que favoreçam o fluxo preferencial da solução no solo; e acredita-se que por estes locais ocorra o principal caminho de contaminação do lençol d'água.

O destino de pesticidas, quando estes atingem águas subterrâneas, pode ocasionar a contaminação de outros mananciais, causando uma fonte de contaminação não pontual. A atrazina é muito suscetível à lixiviação em solos de textura grosseira e baixo conteúdo de matéria orgânica (Lavy, Roeth e Fenster, 1973). Solos de textura fina e com elevado teor de matéria orgânica fornecem maior adsorção e locais de abrigo físico, que podem reduzir o movimento do herbicida (Laird et al., 1992).

2.2.4 Runoff

O transporte de pesticidas na água movendo-se sobre a superfície do solo, chamado de escoamento superficial ou *runoff*, tem sido considerado como

¹ Constante de Henry- razão de distribuição ar-água de solutos neutros em soluções diluídas.

um dos principais meios de contaminação de rios e lagos (Gaynor, Mactavish e Findlay, 1995). Trata-se da enxurrada, ou da porção excedente à capacidade de infiltração de água no solo, que escorre superficialmente, promovendo erosão após eventos como a chuva ou irrigação (Bertoni e Lombardi-Neto, 1993). A água move-se carregando substâncias solúveis ou adsorvidas às partículas de solos erodidos. Estudos têm mostrado que essas perdas de herbicidas variam de 1 a 4%, dependendo das práticas culturais e a declividade do terreno (Hall, Pawlus e Hignis, 1972 e Hall, 1974).

Em campos tratados com atrazina, foi estimado que aproximadamente 2 a 5% do produto aplicado podem ser perdidos para sistemas de águas superficiais (Wauchope, 1978). O transporte de atrazina e metolachlor por *runoff* tem sido observado em numerosos sistemas de águas superficiais nos Estados Unidos (Tierney, Chrisensen e Newby, 1993; Goolsby, Battag Lin e Thurman, 1994; Spalding et al., 1994).

Pesticidas com solubilidade em água superior a 10 mg L^{-1} (atrazina = 33 mg L^{-1}) tendem a se mover largamente na fase líquida, enquanto pesticidas menos solúveis tendem a mover-se através da matéria orgânica solúvel e adsorvidos em partículas de solos erodidos (Racke, 1990).

Alguns autores citam que a concentração do pesticida na solução do solo pode ser prevista pelo coeficiente de adsorção, K_d . Entretanto, o parâmetro depende das propriedades do solo, intensidade da chuva e a velocidade do escoamento superficial. Além disso, a não linearidade das isotermas de adsorção e a histerese nos experimentos de dessorção são outras variáveis que dificultam esta previsão. Muitos pesticidas com valores intermediários de coeficientes de adsorção ($0,1 < K_d < 100$) permanecem em grande parte dissolvidos e são perdidos com a água superficial (Fawcett, Christensen e Tierney, 1994).

Estudos têm demonstrado que mais de 90% da atrazina são perdidos por dissolução na fase líquida (Wu, 1980; Hall, Hartwig e Hoffman, 1983). Em

muitos casos, as maiores concentrações de pesticidas são correlacionadas com a primeira chuva ou irrigação após a aplicação, e são altamente dependentes das propriedades dos herbicidas, das propriedades do solo, dimensão da área, declividade, extensão do declive, cobertura e umidade do solo (Belamie e Gouy, 1992; Carlier, Gouy e Grill, 1996; Patty, Real e Grill, 1997).

2.2.5 Absorção pela planta

A absorção, translocação e bioacumulação de herbicidas nas plantas podem transferir estes produtos para os alimentos, aumentando o risco de contaminação. O movimento e a distribuição do herbicida no interior da planta dependem das características moleculares, estruturais (estabilidade), lipofilicidade e grau de ionização (Raveton et al., 1997).

A preocupação com os efeitos da bioacumulação surgiu desde a década de 60, com os níveis de contaminação e a observação de moléculas xenobióticas em diferentes níveis da cadeia trófica, sobretudo em ambientes aquáticos. Desde então, diversos produtos com alto potencial de contaminação têm sido proibidos (Hamelink, Waybrant e Ball, 1971).

As características dos compostos que governam a bioacumulação foram estudadas por Connell (1990) e interrelacionadas na Tabela 1.3.

TABELA 1.3 Características gerais de pesticidas que exibem bioacumulação (Connell, 1990)

Características	Aspectos que promovem bioacumulação
Estrutura química	Alta proporção de ligações alifática, aromática, C-H e C-halogênio
Peso molecular	>100 dando uma capacidade máxima em torno de 350, declinando para uma baixa capacidade em torno de 600.
Dimensão molecular	Diâmetro <0,95 nm, área superficial molecular entre 2,09 a 4,6 nm ² e volume molecular entre 0,26 e 0,76 nm ³ .
Estabilidade	Resistência à degradação refletida na persistência no solo, na ordem de anos
Log K _{ow}	>2 atingindo a capacidade máxima em torno de 6 e o declínio a uma capacidade muito baixa entre 10-12.
Solubilidade em água (mol m ⁻³)	<18 atingindo um máximo em torno de 0,002 e declínio da capacidade em valores mais baixos
Grau de ionização	Muito baixo

A capacidade de algumas plantas em absorver, acumular e promover a degradação de herbicidas têm sido aproveitada em recentes estudos de fitorremediação, ou seja, o tratamento de solos contaminados com poluentes orgânicos. A vegetação, além de absorver, pode criar um ambiente rizosférico capaz de promover a degradação de pesticidas (Cunningham et al., 1996).

2.2.6 Degradação

A degradação é um processo de grande importância que permite a formação de metabólitos (produtos de degradação mais ou menos tóxicos que o composto original) ou a mineralização, quando a completa degradação transforma um pesticida em compostos mais simples como H₂O, CO₂ e NH₃. Embora parte desse processo seja ocasionada por reações químicas como a

hidrólise e a fotólise, o catabolismo microbiológico e o metabolismo são geralmente os meios principais de mineralização.

A intensidade de dissipação de um pesticida define sua persistência, quando este composto não sofre degradação química ou biodegrada rapidamente, isto é, permanece inalterado no ambiente (Frehse, 1976).

Devido à sua composição, o solo representa um meio efetivo para ocorrência de reações químicas (hidrólise, oxidação, isomerização, dealogenação), isto é, contém água, oxigênio e superfícies adsorventes reativas (argilas, óxidos e ions metálicos, superfícies orgânicas) (Goring et al., 1975). A degradação química, juntamente com a degradação biológica, afetam a vida média de um composto, fornecendo um dado de grande importância na avaliação e persistência no meio ambiente. A vida média é o tempo necessário para que a concentração de um composto decresça à metade do seu valor inicial.

Como resultado da ação de agentes físicos, a fotodegradação ocorre quando o composto absorve fótons de energia radiante, principalmente na faixa do comprimento de onda da luz ultravioleta que atinge a superfície terrestre (290 a 400 nm). Esta reação abiótica é considerada como um fenômeno de superfície extremamente significativa no solo, na vegetação, na água e na atmosfera (Pierzynski, Sims e Vance, 1994). A fotólise de pesticidas também pode ocorrer indiretamente, quando as substâncias húmicas absorvem a energia da luz e iniciam uma série de reações (Wolfe et al., 1990).

Ao atingir o solo, o composto pode ser degradado por organismos vivos (principalmente bactérias e fungos), que muitas vezes utilizam o agroquímico como fonte de carbono e energia. A capacidade de degradação microbiana depende da disponibilidade de outras fontes de nutrientes, características e concentração do produto, e da capacidade e atividade das espécies de organismos envolvidos de se adaptarem ao produto introduzido. Os processos

microbiológicos são responsáveis pela mineralização, definindo, em grande medida, a residualidade do produto (Alexander, 1973; Visser e Parkinson, 1992). A degradação da atrazina pode ocorrer via processos bióticos e abióticos. A N-dealquilação e a clivagem do anel são mediados por microrganismos, enquanto a dechlorinação é principalmente catalisada no solo por processos de hidrólise química, embora também possa ser degradada por microrganismos (Erickson e Lee, 1989). A N-dealquilação da atrazina produz desetilatrazina (DEA) e deisopropilatrazina (DIA), enquanto a hidroxiatrazina (HA) é um produto hidrolítico (Lerch e Donald, 1994). As estruturas moleculares da atrazina e dos produtos de degradação química (hidroxiatrazina) e microbiana (desetilatrazina e deisopropilatrazina) são apresentadas na Figura 1.1.

Embora vários autores tenham demonstrado a mineralização e persistência utilizando a atrazina radiomarcada com ^{14}C no anel, poucos têm focalizado a mineralização de metabólitos e seus efeitos sobre o ambiente.

Em pesquisas, Roeth, Lavy e Burnside (1969) informaram que atrazina foi degradada 2 a 3 vezes mais na superfície do que no subsolo. Harris, Woolson e Hummer (1969) sugeriam que a degradação foi mais rápida na superfície devido ao elevado teor de matéria orgânica, elevada temperatura e melhor aeração.

Sobre condições saturadas, Kruger et al. (1993) encontraram que atrazina e deisopropilatrazina foram mais persistentes com aumento da profundidade.

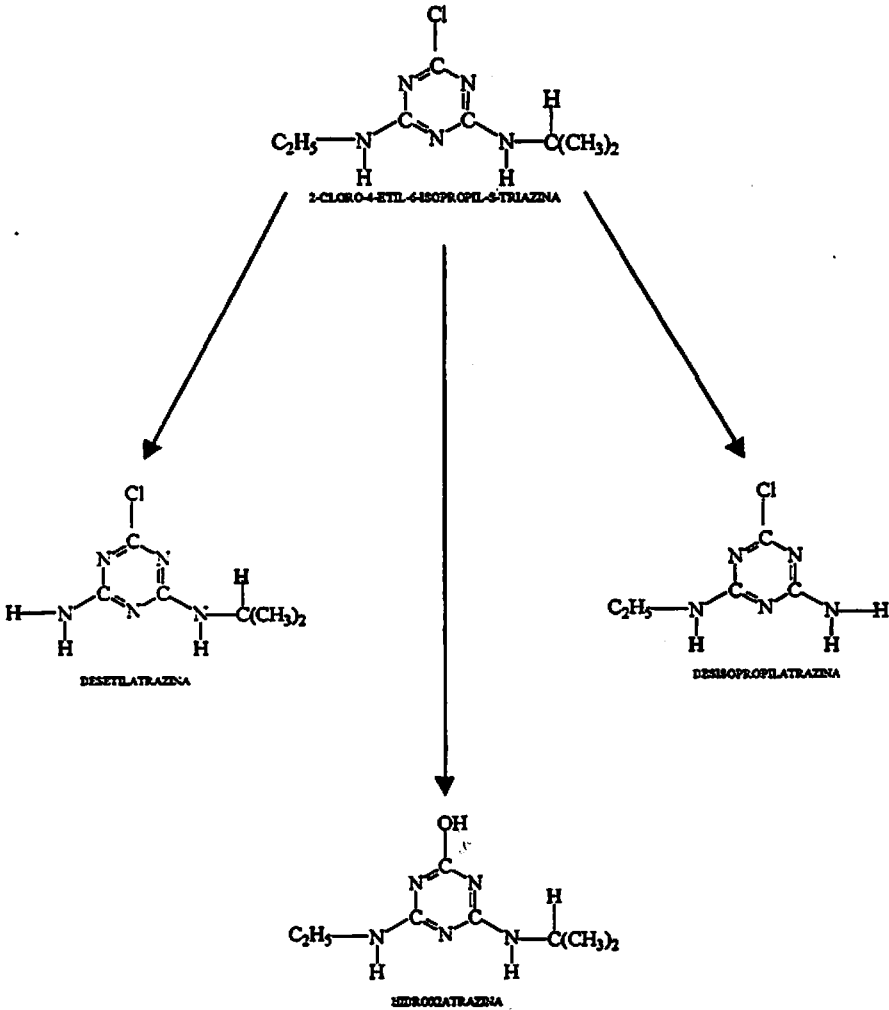


FIGURA 1.1 Estruturas moleculares da atrazina e dos produtos de degradação química e microbiana.

Embora o termo persistência seja relativo, segundo o IBAMA (1990), a classificação dos compostos químicos, quanto à sua persistência, é dada pela porcentagem de desprendimento de $^{14}\text{CO}_2$ em 28 dias (Tabela 1.4)

TABELA 1.4. Critério de classificação do IBAMA quanto à persistência de compostos químicos, dada pelo desprendimento de $^{14}\text{CO}_2$ em 28 dias.

% $^{14}\text{CO}_2$	Classificação
0 a 1%	Persistência alta (meia-vida acima de 180 dias)
1 a 10%	Persistência média (meia-vida entre 90 e 180 dias)
10 a 25%	Persistência reduzida (meia-vida entre 30 e 90 dias)
Acima de 25%	Não persistência (meia-vida abaixo de 30 dias)

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, M. *Introduction to soil microbiology*. 2.ed. New York: John Wiley and Sons, 1977. 467p.

ALEXANDER, M. Microorganisms and chemical pollution. *Bioscience*, Arlington, v.23 p.509-515, 1973.

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.

ARMSTRONG, D.E.; CHESTERS, G.; HARRIS, R.F. Atrazine hydrolysis in soil. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v.31, n.1, p.61-66, jan./fev.1967.

BACCI, E.; RENZONI, A. GAGGI, C.; CALAMARI, D.; FRANCHI, A.; VIGHI, M.; SEVERI, A. Models, field studies, laboratory experiments: an integrated approach to evaluate the environmental fate of atrazine (s-triazine herbicides). *Agriculture, Ecosystems and environment*, Amsterdam, v.27, p.513-522, 1989.

BAILEY, G.W.; WHITE, J.L.; ROTHBERG, T. Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: Role of pH and chemical character of adsorbate. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v.32, n.2, p.222-234, Mar./Abr. 1968.

BELAMIE, R.; GOUY, V. Introduction des polluants dans le milieu fluvial. Influence du ruissellement des sols. *Oceanis*, Paris, v.18 p.505-521, 1992.

BERTONI, J.; LOMBARDI-NETO, F. *Conservação do Solo*. 3.ed. Sao Paulo: ICONE, 1993. 355p. Fatores que influem na erosão, p.45-67.

BONNEAU, M.; SOUCHIER, B. *Constituants et propriétés du sol. Pédologie*. Paris: Masson, 1994.

CARLUER, N.; GOUY, V.E.; GRILL, J.N. Contamination des eaux de surface par des produits phytosanitaires et modélisation. *Ingenieries-EAT*, v.6 p.19-30, 1996.

CHOUHRY, G.G. Humic substances: Sorptive interactions with environmental chemicals. *Toxicological Environmental Chemistry*, Langshorne, v.6, p.127-171, 1983.

CLAY, S.A.; KOSKINEN, W.C. Adsorption and Desorption of atrazine, hydroxyatrazine, and s-glutathione atrazine on two soils. *Weed Science*, Champaign, v.38, n.3, p.262-266, May 1990a.

CLAY, S.A.; KOSKINEN, W.C. Characterization of alachlor and atrazine desorption from soils. *Weed Science*, Champaign, v.38, n.1, p.74-80, 1990b.

CONNEL, W. D. Bioaccumulation in xenobiotic compounds. CRC Press, 1990. Evaluation of the bioconcentration factor, biomagnification factor, and related physicochemical properties of organic compounds, p.9-45.

CUNNINGHAM, S.D.; ANDERSON, T.A.; SCHWAB, A.P.; HSU, F.C. Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. *Advances in Agronomy*, San Diego, v.56, p.55-109, 1996.

ERICKSON, L.E.; LEE, K.H. Degradation of atrazine and related s-triazines. *CRC Critical Review in Environmental Control*, Boca Raton, v.19, p.1-13, 1989.

FAWCETT, R.S.; CHRISTENSEN, B.R.; TIERNEY, D.P. The impact of conservation tillage on pesticide runoff into surface water : a review and analysis. *Journal of Soil and Water Conservation*, Ankeny, p.126-135, 1994.

AFELSOT, A.S.; DZANTOR, E.K. Enhancing biodegradation for detoxification of herbicide waste in soil. In: RACKE, K.D.; COATS J.R. Enhanced biodegradation of pesticides in the environment. Washington, DC: ACS, 1990, p.249-268. (ACS Symposium Series, 426).

FRESHE, H. The perspective of persistence. In: SYMPOSIUM ON PERSISTENCE OF INSECTICIDES AND HERBICIDES, 1976, Croydon. Proceedings. Croydon: British Crop Protection Council, 1976. p.1-39. (BCPC Monograph, 17).

FOLONI, J. M, M. A.; ALBUQUERQUE, C. E.; SCHAEFER, L.R.; CARDOSO; J. C. PEDROSO. Adsorção de atrazina pelos constituintes mineralógicos e orgânicos de um latossolo roxo. In: Congresso Brasileiro de Solos, 27., 1997, Campinas. : SBCS, 1997.

GAYNOR, J. D.; MACTAVISH, D.C.; FINDLAY, W.I. Atrazine and metolachlor loss in surface and subsurface *runoff* from three tillage treatments in corn. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.24, p.246-256, 1995.

GAYNOR, J.D.; VOLK, J.V. S-triazine solubility in chloride salt solution. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.29, n.6, p.1143-1146, Nov./Dec. 1981.

GOOLSBY, D.A.; BATTAG LIN, A.; THURMAN, E.M. Occurrence and Transport of Agricultural Chemicals in the Mississippi River Basin, July Through August 1993. Lawrence, KS: US. Geological Survey Circular 1120-C, p. 1-22, 1994.

GORING, C.A.I.; LASKOWSKI, D.A.; HAMAKEN, J.W.; MEIKLE, R.W. Principles of pesticide degradation in soil. In: **HAQUE, H.; RIZWANUL; FREED, V.H. (ed.) Environmental dynamics of pesticides.** New York: Plenum Press, 1975. p.135-172.

GREEN, R.E.; KARICKHOFF, S.W. Sorption estimates for modeling. In: **CHENG, R.F.; GREEN, R.E.; SPENCE, W.F. (ed.) Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling.** Madison: SSSA, 1990. p.80-99. (Book Series, 2).

GREEN, R.E.; OBIEN, S.R. Herbicide equilibrium in soils relation to soil water content. **Weed Science**, Champaign, p.514-519, 1969.

HALL, J.K. Erosional losses of s-triazine herbicides. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.3, p.174-180, 1974.

HALL, J.K.; HARTWIG, N.L.; HOFFMAN, L.D. Application mode and alternative cropping effects on atrazine losses from a hillside. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.12, p.336-340, 1983.

HALL, J.K.; PAWLUS, M.; HIGGINS, E.R. Losses of atrazine in *runoff* water and soil sediment. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.1, p.172-176, 1972.

HAMELINCK, J.L.; WAYBRANT, R.C.; BALL, R.C. A proposal: Exchange equilibria control the degree chlorinated hydrocarbons are biologically

- magnified in lentic environments. *Transactions of the American Fisheries Society*, Bethesda, v.100, p.207-210, 1971.
- HARRIS, C.I.; WOOLSON, E.A.; HUMMER, B.E. Dissipation of herbicides at three depths. *Weed Science*, Champaign, v.17 p.27-31, 1969.
- HAYES, M.B.H. Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry. *Residue Review*, New York, v.32, p.131-174, 1970.
- HUANG, P.M.; GROVER, R.; MCKERCHER, R.B. Components and particle size fractions involved in atrazine adsorption by soils. *Soil Science*, Baltimore, v.138, n.1, p.20-24, July 1984.
- IBAMA. Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos. 2. ed. Brasília, 1990. 351p.
- KEARNEY, P.C.; KAUFMANN, D.D.; ALEXANDER, M. Biochemistry of herbicide decomposition in soil. In: MCLAREN, A.D.; PETERSON, G.H. (ed.) *Soil biology and Biochemistry*. Oxford, 1967, p.318-340.
- KHAN, S.U. The interaction of organic matter with pesticides. In: SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. (ed.) *Soil organic matter: developments in soil science*. Amsterdam: Elsevier, 1978a. p.137-173.
- KHAN, S.U. Kinetics of hydrolysis of atrazine in aqueous fulvic acid solution. *Pesticide Science*, Oxford, v.9, n.1, p.39-43, 1978b.
- KNUESLI, E. History of the development of triazine herbicide. *Residue Review*, New York, v.32, p.1-9, 1970.
- KOTERBA, M.T.; BANKS, W.S.L.; SHEDLOCK, R.J. Pesticides in shallow groundwater in the Delmarva Peninsula. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.22, p.500-518, 1993.
- KROVAC Jr, M.F. Regulatory aspects of bound residues (chemistry). *Residue Reviews*, New York, v.97, p.1-17, 1986.
- KRUGER, E.L.; SOMASUNDARAN, L.; KANWAR, R.S.; COATS, J.R. Persistence and degradation of C-14 atrazine and C-14 deisopropyl atrazine as affected by soil depth and moisture conditions, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Elmsford, v.12, p.1959-1967, 1993.

KWONG, N.K.K.F.; HUANG, P.M. Surface reactivity of aluminum hydroxides precipitated in the presence of low molecular weight organic acids. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.43, p.1107-1113, Nov./Dec. 1979.

LAIRD, D.A.; BARRIUSO, E.; DOWDY, R.H.; KOSKINEN, W.C. Adsorption of atrazine on smectites. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.56, n.1, p.62-67, Jan./Fev. 1992.

LAIRD, D.A.; YEN, P.Y.; KOSKINEN, W.C.; STEINHEIMER, T.R.; DOWDY, R.H. Adsorption of atrazine on soil clay components. *Environmental Science and Technology*, New York, v.28, p.1054-1061, 1994.

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*, Madison, v.2, p.132-137, 1973.

LERCH, R.N.; DONALD, W.W. Analysis of hydroxylated atrazine degradation products in water using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Washington, v.42, p.922-927, 1994.

LYMAN, W.J. *Handbook of chemical property estimation methods*. New York: McGraw-Hill, 1982. p. 290.

MACHADO, S.A.; TRAGHETTA, D. G.; SPOSITO, G.; VIEIRA, E.M.; MACHADO, S.A.; MAZO, L.H.; AVACA, L.A.; VAZ, C.M.P.; CRESTANA, S.; MATINS-NETO, L. Estudos de mecanismo de reação da atrazina e hidroxí-atrazina com substâncias húmicas por técnicas espectroscópicas e Polarográficas. XXVII Congresso Brasileiro de Solos, doc 9.041.

MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, E.N.; SPOSITO, G. Mechanism of atrazine adsorption by humic acid: A spectroscopic study. *Environmental Science and Technology*, New York, v.28, p.1867-1873, 1994.

MOORMAN, T.B. Pesticides degradation by soil microorganisms: environmental, ecological and management effects. In: HATFIELD, J.L.; STEWART, B.A. (eds) *Soil biology: effects on soil quality*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. p.121-163.

MOREAU, C.; MOUVET, C. Adsorption e Desorption of Atrazine, Deethylatrazine, and Hydroxyatrazine by Soil Components. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.27, p.46-53, 1998.

OLIVEIRA Jr., R.S. Relação entre propriedades químicas e físicas do solo e sorção, dessorção e potencial de lixiviação de herbicidas. Viçosa: UFV, 1998. 83p. (Tese Doutorado em Fitotecnia)

PATTY, L.; REAL, B.E.; GRILL, J.J. The use of grassed buffer strips to remove pesticides, nitrates and soluble phosphorus compounds from runoff water. *Pesticide Science*, Oxford, v.49, p.243-251, 1997.

PICCOLO, A.G.C.; DE SIMONE C. Interaction of atrazine with humic substances of different origins and their hydrolyzed products. *Science Total Environmental*, Amsterdam, v.117/118, p.403-412, 1994.

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. Soils and environmental quality. Boca Raton: Lewis Publishers/ CRC Press, 1994. 313p.

RACKE, K.D. Pesticide in the soil microbial ecosystem. In: RACKE, K.D.; COATS, J.R. Enhanced biodegradation of pesticides in the environment. Washington: ACS, 1990. p.1-12. (ACS Symposium Series, 426).

RAVETON, M.; RAVANEL, P.; SERRE, A.M.; NURIT, F.; TISSUT, M. Kinetics of uptake and metabolism of atrazine in model plant systems. *Pesticides Science*, Oxford, v. 49, p.157-163, 1997.

REINHARD, C.F.; EHLERS, J.G.; NEL, P.C. Persistence of atrazine as affected by selected soil properties. *South African Journal of plant and soil*, Pretoria, v.7, n.3, p.182-187, 1990.

ROETH, F. W.; LAVY, T.L.; BURNSIDE, O.C. Atrazine degradation in two soil profiles. *Weed Science*, Champaign, v.17 p.202-205, 1969.

ROY, W.R.; KRAPAC, I.G. Adsorption and Desorption of atrazina and deethylatrazine by low organic carbon geologic materials. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.23, p.549-556, 1994.

SCHEURNERT, I. Atrazine: chemical and physical properties. *Journal Environmental Science and Health*, NewYork, v.21, p.457-485, 1986.

SENESI, N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v.123/124, p.63-76, 1992.

SENESI, N.; D' ORAZIO, V.; MIANO, T.M. Adsorption mechanisms of s-triazine and bipyridylum herbicides on humic acids from hop field soils. *Geoderma*, Amsterdam, v.66, p.273-283, 1995.

SENESI, N.; TESTINI, C. Physico-chemical investigations of interaction mechanisms between s-triazine herbicides and soil humic acids. *Geoderma*, Amsterdam, v.28, p.129-146, 1982.

SHELTON, D.R.; PARKIN, T.B. Effects of soil moisture on sorption and biodegradation of carbofuran in soil. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Washington, v.39, n.11, p.2063-2068, Nov. 1991.

▷ SINDAG. Estatísticas de consumo de defensivos agrícolas no Brasil. São Paulo, 1998. n.p.

SINGH, J.; SHEA, P.J.; HUNDAL, L.S.; COMFORT, S.D.; ZHANG, T.C.; HAGE, D.S. Iron-enhanced remediation of water and soil containing atrazine. *Weed Science*, Champaign, v.46, n.3, p.381-388, May/June 1998.

SOUZA, M.D. Movimento de atrazina, do cloreto e do potássio numa Terra Roxa Estruturada eutrófica. Piracicaba: ESALQ, 1993, 94p, (Tese-Doutorado em Solos e Nutricao de Plantas).

▷ SPALDING, R. F.; SNOW, D.D.; CASSADA, D.A.; BURBACH, M.E. Study of pesticide in two closely spaced lakes in northeastern Nebraska. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.23, p.571-578, 1994.

SPARKS, D.L. *Environmental soil chemistry*. Academic Press. San Diego. 1995, 237p.

SQUILLACE, P.J.; THURMAN, E.M. Herbicide transport in rivers: importance of hydrology and geochemistry in non point source contamination. *Environmental Science and Technology*, NewYork, v.26, p.538-545, 1992.

STOTZKY, G. Activity, ecology and population dynamics of microorganisms in soil. *CRC Critical Reviews in Microbiology*, Boca Raton, v.2, p.59-137, 1972.

TERCÉ, M.; CALVET, R. Adsorption of several herbicides by montmorillonite, Kaolinite and illite clays. *Chemosphere*, Elmsford, v.4, p.365-370, 1978.

TIERNEY, D.P.; CHRISENSEN, B.R.; NEWBY, L. A review of historical surface water monitoring for atrazina in the Mississippi, Missouri, and Ohio rivers, 1975-1991. In: NATIONAL CONFERENCE PESTICIDES, 4., 1993, Virginia, Polytechnic Institute and State University. 1993. p.724-740.

TRIEGEL, E.K.; GUO, L. Overview of the fate of pesticides in the environment, water balance; *runoff* vs. Leaching. In: HONEYCUTT, R.C.; SCHALACKER, D.J. Mecanismos of pesticide movement into ground water. Boca Raton: CRC Press, 1994. p.1-13.

VAZ, C.M.P. Metodologia eletroanalítica para medida de atrazina em águas e solução de solos. Piracicaba.: USP, 1994. 97p. (Tese-Doutorado em Energia Nuclear na Agricultura)

VISSER, S.; PARKINSON, D. Soil biological criteria as indicators of soil quality: Soil microorganisms. *American Journal of Alternative Agriculture*, Greenbelt, MD, v.7, p.33-37, 1992.


WANG, Z.; GAMBLE, D.S.; LANGFORD, C.H. Interaction of atrazine with Laurentian soil. *Environmental Science and Technology*, New York, v.26, p.560-565, 1992.

WANG, ZHEN-DI; GAMBLE, D.S.; LANGFORD, C.H. Interaction of atrazine with Laurentian fulvic acid: binding and hydrolysis. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v.232, p.181-188, 1990.

WAUCHOPE, R. D. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields - A review *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.7, n.4, p.459-472, 1978.

WEBER J.B. Adsorption of s-triazines by montmorillonite as a function of pH and molecular structure. *Soil Science Society of American Proceeding*, Madison, v.34, n.3, p.401-404, May/June 1970.

WEHTJE, G.; MIELKE, L. N.; LEAVIT, R. C.; SCHEPERS, J. S. Leaching of atrazine in the root zone of an alluvial soil in Nebraska. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.13, p.507-513, 1984.

 **WOLFE, N.L.; MINGELGRIN, U.; MILLER, G.C. Abiotic transformations in water, sediments and soils. In: CHENG, H.H. (ed.) Pesticides in the soil environmental Processes: impact and modeling. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p.103-168.**

 **WU, T.L. Dissipation of the herbicide atrazine and alachlor in a Maryland corn field. Journal of Environmental Quality, v.9, p.459-465, 1980.**

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA EM SOLO PODZÓLICO VERMELHO-AMARELO

RESUMO

CORREIA, Fábio Veríssimo. *Distribuição e Degradação do Herbicida Atrazina em Podzólico Vermelho-Amarelo sob Condições de Clima Tropical Úmido*. Lavras: UFLA, 2000. 83p. (Dissertação - Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)*.

A interação de um pesticida com o ambiente depende das características físicas, químicas e biológicas do meio e do pesticida. O processo de adsorção no solo é um fenômeno importante que afeta o transporte e, conseqüentemente, o comportamento deste produto no ambiente. A adsorção do herbicida atrazina em amostras da camada superficial (0-10 cm) de um solo Podzólico Vermelho-Amarelo, coletadas em três faixas distintas, num declive (superior, intermediária e inferior), foi avaliada através da isoterma de Freundlich ($x/m = K_f C^{1/n}$). Os valores de K_f variaram de 0,95 a 1,18 L kg⁻¹, enquanto os valores de n variaram de 0,74 a 0,76, acompanhando o acréscimo nos teores de matéria orgânica do solo. Os baixos valores de K_f encontrados sugerem uma baixa capacidade de adsorção de atrazina pelo solo em estudo, o que pode facilitar seu deslocamento pela fase líquida para maiores profundidades e/ou suas perdas através do *runoff*. Os resultados indicam o potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por este herbicida, neste tipo de solo.

* Comitê Orientador: Tomaz Langenbach – UFRJ (Orientador), Luiz Roberto G. Guilherme – UFLA (Orientador), José Maria de Lima – UFLA, Mário César Guerreiro – UFLA.

ABSTRACT

CORREIA, Fábio Veríssimo. Distribution and Degradation of Atrazine in an Ultisol (Podzólico Vermelho-Amarelo) under Conditions of Humid Tropical Climate. Lavras: UFLA, 2000. 83p. (Dissertation – Master of Science in Soil Science and Plant Nutrition)*.

The interaction of a pesticide with the environment depends on the physical, chemical and biological features of both the environment and the pesticide itself. Adsorption is an important phenomenon that affects pesticide transport and thus the behavior of this product in the environment. This study used the Freundlich isotherm ($x/m=K_f C^{1/n}$) to evaluate the adsorption of atrazine in surface-layer samples (0-10 cm) of an Ultisol (Podzólico Vermelho-Amarelo) collected in three distinct positions of a slope (upper, intermediate and lower). The values of K_f varied from 0,95 to 1,18 L kg⁻¹, while those of n varied from 0,74 to 0,76, following the increase in the soil organic matter content. These small values of K_f suggest a small adsorption capacity of atrazine in this soil, which might facilitate its movement in the liquid phase throughout the soil profile and its loss via runoff. These results indicate the potential of surface and underground water contamination by this herbicide, in this type of soil.

* Guidance Committee: Tomaz Langenbach – UFRJ and Luiz Roberto G. Guilherme – UFLA (Major Professors), José Maria de Lima – UFLA, Mário César Guerreiro – UFLA.

1 INTRODUÇÃO

O entendimento da característica de adsorção e dessorção dos herbicidas é importante para prever seu comportamento e destino. A adsorção é o mecanismo pelo qual um pesticida dissolvido torna-se fisicamente ou quimicamente ligado à superfície dos componentes da fase sólida do solo, sendo considerado como o processo mais significativo dentre os fatores que afetam a distribuição e degradação dos pesticidas no solo.

Resíduos que estão na fase líquida do solo são biodegradáveis, enquanto uma parcela dos pesticidas adsorvidos tem sua persistência prolongada à medida que este mecanismo protege os pesticidas contra os processos de degradação.

A adsorção dos pesticidas no solo determina a biodisponibilidade, fitotoxicidade, persistência e mobilidade destas substâncias. Como consequência na biodisponibilidade, efeitos biológicos e biodegradação se reduzem e o movimento destes produtos é retardado, porém não imobilizado. Alguns poucos autores descrevem que a adsorção em moléculas pequenas de ácidos fúlvicos ou em componentes minerais dispersos permite o transporte dos pesticidas por estes colóides.

A dessorção é o processo inverso, em que os pesticidas se soltam das partículas do solo e ficam na fase líquida. Nesta condição, ficam disponíveis aos processos de volatilização, *runoff*, lixiviação, incorporação em plantas e degradação biótica e abiótica.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar alguns atributos físicos, químicos e mineralógicos e avaliar a capacidade de adsorção do herbicida atrazina em amostras da camada superficial (0-10 cm) de um Podzólico Vermelho-Amarelo, através do uso da isoterma de Freundlich, procurando associar os parâmetros da isoterma com estes atributos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta e preparo das amostras

Foram utilizadas amostras da camada superficial (0-10 cm) de um Podzólico Vermelho-Amarelo coletadas em três pontos no declive do terreno (terço superior, intermediário e inferior). As amostras foram secas ao ar e passadas em peneiras de 2 mm de malha (TFSA). Desses materiais, derivaram subamostras (em triplicata) destinadas aos estudos de adsorção e às análises químicas, físicas e mineralógicas do solo em estudo.

A análise granulométrica do solo foi realizada pelo método da pipeta (Day, 1965), empregando-se NaOH 1 mol L⁻¹ como dispersante químico e agitação (6000 rpm) durante 10 minutos. A areia total foi fracionada em um 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 USDA (USDA, 1975).

Na fração argila, foram feitas determinações de Al₂O₃ e Fe₂O₃ extraídos pelo ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) (Mehra e Jackson, 1960) e oxalato de amônio (Schwertmann, 1964), objetivando obter os teores de óxidos livres e de óxidos amorfos, respectivamente. As determinações de Al e Fe nos extratos foram por espectrofotometria de absorção atômica. Na fração argila desferrificada (após tratamento com DCB) foram quantificados minerais cristalinos (caulinita e gibbsita) através da análise térmica diferencial, no aparelho BP engenharia, com velocidade de aquecimento de 12,5 °C min⁻¹ e na faixa de temperatura de 25 a 700 °C. A fração de argila natural, como a desferrificada, também foi submetida à difração de raios X, no difratômetro Philips PW 1840 equipado com tubo de cobalto e filtro de ferro, em voltagem de

35 kv e corrente de 25 mA, para complementação das informações a respeito da fração argila.

Os componentes do complexo sortivo, pH e carbono orgânico foram determinados segundo Vettori (1969) e Embrapa (1979).

2.2 Ensaios de adsorção

Em frascos de vidro de 30 mL (previamente tarados), foram colocados 2,0 g da amostra de solo e adicionados 20 mL de solução de atrazina nas concentrações de 0; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; e 20 mg L⁻¹ preparadas em CaCl₂.2H₂O (0,01 mol L⁻¹), a partir de soluções padrão de 2,5 e 20 mg L⁻¹. As amostras foram agitadas durante 24 horas e centrifugadas (2500 rpm por 20min). O sobrenadante foi transferido para um frasco de vidro âmbar e conservado para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

As quantidades adsorvidas foram calculadas pela equação

$x/m = (C_i - C_e) \cdot V/m$, onde:

x/m = quantidade de atrazina adsorvida (mg kg⁻¹);

C_i e C_e = concentrações de atrazina inicial e no equilíbrio (mg L⁻¹);

V = volume da solução de atrazina (L);

m = massa de solo (kg).

2.3 Análise em CLAE

O sobrenadante foi filtrado em membrana (0,45 µm) e transferido para frascos de vidro. A concentração de atrazina foi medida por CLAE usando o detector UV a 222 nm, após separação em coluna de fase reversa C18 (5 µm, 3,0 mm x 25 cm). A fase móvel constituiu-se de metanol + acetato de sódio 0,1 mol L⁻¹, pH 5,2 (60:40/V:V). A temperatura de operação da coluna foi 75°C, com o

fluxo da fase móvel de 1 mL min⁻¹. Todas as amostras foram analisadas sob estas condições com o volume de injeção de 80 µL. A determinação da concentração de atrazina foi realizada através de uma curva de calibração construída com o produto comercial Gesaprin 500, cedidos pela Ciba-Geigy.

2.4 Isotermas

Os parâmetros das isotermas de adsorção foram calculados com a fórmula linearizada da equação de Freundlich:

$$\text{Log}(x/m) = \text{Log}(K_f) + 1/n \text{Log}(C_e)$$

Onde x/m representa a quantidade ligada à fase sólida (mg kg⁻¹), K_f é a constante de Freundlich, que representa a capacidade de adsorção do sólido, e n é uma constante (Bourg, 1989 e Schiavon et al., 1990). Além dos parâmetros da isoterma de Freundlich, calculou-se também o coeficiente de distribuição, K_d , entre a fase sólida e a solução, para as diferentes concentrações de atrazina, com a seguinte equação:

$$K_d = (x/m) / C_e$$

A porcentagem de adsorção foi definida como:

$$\% \text{ adsorvida} = 100 \times (C_i - C_e) / C_i$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise química, física e mineralógica

A caracterização química, física e mineralógica dos solos estudados, nas profundidades de 0 a 10 cm (amostras usadas nos experimentos de adsorção) e 10 a 50 cm, é apresentada nas Tabelas 2.1, 2.2 e 2.3.

TABELA 2.1. Atributos químicos dos solos estudados

Amostra cm	P mg dm ⁻³	K	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Al ⁺³ cmol _c dm ⁻³	H+Al ⁺³	S	t	T	M	V %	pH	MO g kg ⁻¹
Terço superior													
0-10	54	119	4	1,6	0	1,5	5,9	5,9	7,4	0	79,7	5,7	22
10-50	1	47	2,4	1,6	0	1,5	4,1	4,1	5,6	0	73,3	5,5	4
Terço intermediário													
0-10	112	72	4,5	1,4	0	1,7	6,1	6,1	7,8	0	78,2	5,9	29
10-50	21	34	1,8	1,6	0,2	2,6	3,5	3,7	6,1	0,5	57,3	5,6	6
Terço inferior													
0-10	75	81	4,5	1,8	0	1,7	6,5	6,5	8,2	0	79,3	6	33
10-50	20	42	2,5	1,4	0	1,3	4	4	5,3	0	75,5	5,8	15

S= somas de bases; t= CTC efetiva; T= CTC a pH 7,0; m= % de saturação por Al; V= % de saturação por bases; MO= matéria orgânica

TABELA 2.2. Resultado da análise granulométrica dos solos estudados

Solo Prof cm	Argila	Silte	Areia					
			Total	M.grossa	Grossa	Média	Fina	M. fina
g kg ⁻¹								
Terço Superior								
0-10	349	87	569	63	137	160	167	40
10-50	410	94	495	32	111	144	160	46
Terço Intermediário								
0-10	184	118	696	71	158	197	215	53
10-50	237	153	612	49	121	178	207	55
Terço Inferior								
0-10	187	108	700	75	195	195	189	46
10-50	215	70	705	62	170	204	219	50

TABELA 2.3. Atributos químicos e mineralógicos dos solos estudados

Solo Prof cm	Fe ₂ O ₃		Fe _o / Fe _d	Al ₂ O ₃		Mineralogia		
	DCB	Ox		DCB	Ox	Caulinita	Gibbsita	
g kg ⁻¹								
Terço Superior								
0-10	73,07	1,85	0,02	15,26	4,63	39,85	2,28	
10-50	75,51	0,61	0,008	15,58	1,65	42,70	2,73	
Terço Intermediário								
0-10	53,11	3,39	0,064	14,49	3,65	40,64	1,95	
10-50	64,95	1,72	0,026	16,10	5,39	49,85	2,43	
Terço Inferior								
0-10	52,37	4,57	0,087	15,32	9,04	38,93	2,22	
10-50	48,25	2,75	0,057	12,26	5,35	50,29	2,62	

DCB= Fe₂O₃ e Al₂O₃ extraídos pelo ditionito-citrato-bicarbonato; Ox= Fe₂O₃ e Al₂O₃ extraídos pelo oxalato de amônio

Em todas as amostras de solo foi identificada, por difração de raios X, a presença de mica, quartzo, e goethita.

3.2 Adsorção

As isotermas de adsorção de Freundlich apresentaram coeficientes K_f (Figura 2.1) de 1,02, 0,95 e 1,18 L kg⁻¹ e valor n , de 0,74, 0,76 e 0,69 nas camadas de 0-10 cm para os solos do terço superior, intermediário e inferior, respectivamente (Tabela 2.4). Baseados nos valores de K_f , segundo o critério do IBAMA, os solos em estudo são classificados como de baixa capacidade de adsorção.

Em estudos de isoterma de adsorção, Vaz (1994) encontrou valores de 4,4, 5,2 e 9,9 L kg⁻¹ para 3 solos: Podzólico Vermelho-Amarelo, Podzólico Vermelho-Amarelo abrupto e Latossolo Roxo. Embora estes solos tenham apresentado maior tendência de adsorção em comparação ao solo em estudo, deve-se salientar a maior quantidade de matéria orgânica e a presença de minerais de argila 2:1 (vermiculita) nos solos, PV e PV abrupto. Vários autores demonstram a relação entre o coeficiente de adsorção, o acréscimo do teor de matéria orgânica e o tipo de argilomineral presente no solo (Bollag, 1991; Oliveira, 1998 e Peixoto, 1998).

Com base na classificação utilizada pelo IBAMA, os resultados deste trabalho concordam com os obtidos por Vaz (1994) e diversos outros autores, classificando diferentes solos, com K_f na faixa de 0-24 L kg⁻¹, como de baixa capacidade de adsorção. Este comportamento não é observado na realidade, tornando o critério do IBAMA inadequado para caracterização dos solos; portanto, a metodologia e as faixas de K_f devem ser revalidadas.

TABELA 2.4. Coeficientes de Freundlich (K_f e n) das isotermas de adsorção de atrazina nos diferentes terços do terreno (superior, intermediário e inferior) na camada de 0-10 cm. (média \pm desvio)

Coeficientes	Solos		
	Superior	Intermediário	Inferior
K_f ($L\ kg^{-1}$)	$1,02 \pm 0,09$	$0,95 \pm 0,07$	$1,18 \pm 0,3$
n	$0,74 \pm 0,02$	$0,76 \pm 0,03$	$0,69 \pm 0,17$

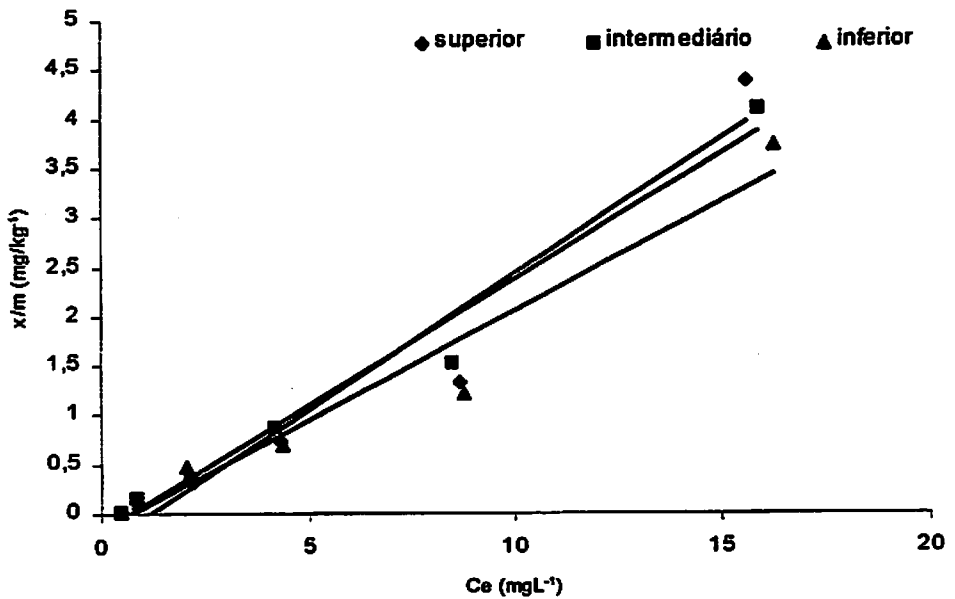


FIGURA 2.1. Isotermas de adsorção de atrazina nos diferentes terços do terreno (superior, intermediário e inferior). Cada ponto representa a média de três replicatas.

A caracterização mineralógica dos solos revelou a predominância de caulinita (Tabela 2.3). A caulinita (1:1), em relação aos minerais de argila 2:1,

possui menor área de superfície específica e menor CTC, razão pela qual, segundo vários autores, possui baixa capacidade de adsorção, como registrado no presente estudo (Tercé e Calvet, 1978; Moreau e Mouvet, 1998). Embora os difratogramas de raios X tenham mostrado a presença de goethita nestes solos, este óxido de ferro possui o potencial de adsorver apenas componentes aniônicos, devido à presença da superfície carregada positivamente em solos com pH abaixo do seu ponto isoelétrico (pH 8-9) (Bonneau e Souchier, 1994). Porém, pouco se conhece sobre os mecanismos envolvidos na adsorção de pesticidas em óxidos de ferro.

A baixa capacidade de adsorção observada é função também da granulometria dos solos (Tabela 2.2). As partículas de areia, as quais encontraram-se em elevada proporção principalmente na camada de 0-10 cm, apresentam menor área de superfície específica e, conseqüentemente, menor capacidade de adsorção. Adicionalmente, a textura média/arenosa favorece o aumento na capacidade de infiltração de água no solo e pode promover deslocamento da atrazina por lixiviação (Lavy, Roeth e Fenster, 1973).

TABELA 2.5. Valores do coeficiente de adsorção (K_d) e porcentagem de atrazina adsorvida calculados no terço superior, intermediário e inferior do solo Podzólico Vermelho-Amarelo com diferentes concentrações do herbicida.

C_i (mg L ⁻¹)	Superior		Intermediário		Inferior	
	K_d	% ADS	K_d	% ADS	K_d	% ADS
1	1,22	10,84	1,85	15,58	1,64	6,06
2,5	1,44	12,62	1,71	14,57	3,67	18,59
5	1,69	14,43	2,10	17,33	1,88	13,64
10	1,53	13,29	1,80	15,22	1,33	12,11
20	2,82	21,97	2,58	20,54	2,45	18,69

C_i =Concentração inicial; K_d =Coeficiente de distribuição; %ADS=porcentagem de atrazina adsorvida.

Os valores do coeficiente de distribuição (K_d) e porcentagem de atrazina adsorvida variaram entre 1,2 e 2,8 L kg⁻¹ e 6,0 e 21% com o crescente aumento da concentração inicial do pesticida (1 a 20 mg L⁻¹) (Tabela 2.6).

Os presentes valores, associados à moderada solubilidade da atrazina em água (33 mg L⁻¹ a 22°C), podem favorecer a dissolução na fase líquida do solo, possibilitando o seu movimento para águas superficiais e subterrâneas, após eventos como irrigação e chuvas. Com base nesta propriedade, não se espera que a atrazina seja fortemente adsorvida nos sedimentos. Sua distribuição ocorre moderadamente na coluna d'água do solo.

A atrazina age como uma base fraca, por isso, outro parâmetro a ser observado está na diferença entre o pK_a e o pH da suspensão, diferença que influencia a natureza e o número de mecanismos de adsorção. No pH medido nos experimentos de adsorção (5,5-6,0) a atrazina se encontra principalmente na forma neutra, reduzindo, assim, os mecanismos de adsorção (principalmente os químicos). Alguns autores citam que o aumento na capacidade de adsorção da atrazina em ácidos húmicos e argilas ocorreu quando o pH da solução estava próximo ao pK_a da atrazina (1,7), devido à formação de formas protonadas que se ligam às cargas negativas do solo (Senesi, 1992)

4 CONCLUSÃO

- 1- Os valores de K_f (0,95 a 1,18 L kg⁻¹), segundo o critérios do IBAMA, classificam os solos em estudo como de baixa capacidade de adsorção.
- 2- A caulinita, mineral predominante na fração mineralógica, confere aos solos estudados baixa capacidade de adsorção de atrazina.
- 3- Os baixos teores de argila e matéria orgânica dos solos estudados diminuem o potencial de adsorção e possibilitam as perdas de atrazina por lixiviação.



4- Os baixos valores de K_d e da porcentagem de atrazina adsorvida após 24 horas de reação indicam que este herbicida é pouco adsorvido aos componentes dos solos estudados.

5-Os teores de ferro e alumínio e os minerais identificados no solo não apresentaram efeito na adsorção de atrazina na faixa de pH definido neste estudo.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BOLLAG, J.M. Enzymatic binding of pesticide degradation products to soil organic matter and their release. In: SOMASUNDARAM, L.; COATS, J.R. (ed.) **Pesticide transformation products, fate and significance in the environment**. Washington: ACS, 1991. p.122-132. (Symposium Series, 459).
- BONNEAU, M.; SOUCHIER, B. Constituants et propriétés du sol. **Pédologie**. Paris: Masson, 1994.
- BOURG, A.C.M. Adsorption of trace inorganic contaminants by solid particulate matter. In: Boudou, A.; Ribeyre, F. (eds) **Aquatic ecotoxicology fundamental concepts and methodologies**. Boca Raton: CRC Press, 1989. v.1, p.107-123.
- DAY, P.R. Particle fractionation and particle-size analysis. In: **Methods of Soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1965. v.1, p.545-566.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise do solo**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, 1979. p.ir.
- 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**, Madison, v.2, p.132-137, 1973.
- MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removed from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clays Minerals**, Clarkson, v.7, p.317-327, 1960.
- MOREAU, C.; MOUVET, C. Adsorption e Desorption of Atrazine, Deethylatrazine, and Hydroxyatrazine by Soil Components. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.27 p.46-53, 1998.
- OLIVEIRA, R.S.Jr. **Relação entre propriedades químicas e físicas do solo e sorção, dessorção e potencial de lixiviação de herbicidas**. Viçosa: UFV, 1998. 83p. (Tese-Doutorado em Fitotecnia)

- PEIXOTO, M.F.S.P. Distribuição do herbicida ^{14}C -atrazina na matéria orgânica de dois solos e remobilização de seus resíduos ligados em ácidos fúlvicos. Piracicaba: USP, 1998. 80p. (Tese doutorado)
- SCHIAVON, M.; BARRIUSO, E.; PORTAL, J.M.; ANDREUX, F.; BASTIDE, J.; COSTE, C.; MILLET, A. Etude du devenir de deux substances organiques utilisées dans les sols, l'une massivement (l'atrazine) et l'autre à l'état de trace (le metsulfuron-méthyl), à l'aide de molécules marquées au ^{14}C . SRETIE/MERE, 7219. opération 237 01 87 40131. France.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eiseoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. Zeitschrift für Pflanzenernährung Düngung Bodenkunde, Berlin, v.105, n.3, p.194-202, 1964.
- SENESE, N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. Science of the Total Environment, Amsterdam, v.123/124, p.63-76, 1992.
- TERCÉ, M.; CALVET, R. Adsorption of several herbicides by montmorillonite, Kaolinite and illite clays. Chemosphere, Elmsford, v.4, p.365-370, 1978.
- USDA. Soil Conservation Service, Soil Survey Staff. Soil Taxonomy-A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. Agriculture Handbook, USDA, SCS. Government Printing Office, Washington, D.C., 1975. 436p.
- VAZ, C.M.P. Metodologia eletroanalítica para medida de atrazina em águas e solução de solos. Piracicaba: USP, 1994. 97p. (Tese-Doutorado em Energia Nuclear na Agricultura)
- VETTORI, L. Métodos de análise de solos. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura/Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24p. (Boletim Técnico, 7).

CAPÍTULO 3

REMOÇÃO DE ATRAZINA POR *RUNOFF* E LIXIVIAÇÃO EM SOLO PODZÓLICO VERMELHO-AMARELO

RESUMO

CORREIA, Fábio Verissimo. Distribuição e Degradação do Herbicida Atrazina em Solo Podzólico Vermelho-Amarelo sob Condições de Clima Tropical Úmido. Lavras: UFLA, 2000. 83p. (Dissertação - Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)*

A atrazina é considerada como o herbicida mais poluente dos lençóis de água, motivo da restrição de seu uso em muitos países. O objetivo deste trabalho foi avaliar o destino da atrazina no que diz respeito à sua capacidade de lixiviação no solo ou deslocamento superficial por *runoff*, durante a simulação de chuvas torrenciais que ultrapassam a capacidade de infiltração do solo. O experimento foi feito em campo, na época seca, entre maio e setembro, num solo Podzólico Vermelho-Amarelo com 12% de declividade. A atrazina, na concentração recomendada de 3 kg ha⁻¹ (ingrediente ativo), foi aplicada 30 dias após o cultivo de milho. O experimento foi conduzido simulando-se chuvas num total de 200 mm mês⁻¹, característicos de verão. Após intervalos de tempo pré-determinados, foram simuladas chuvas torrenciais, seguindo-se imediatamente a coleta de amostras. A porcentagem de atrazina deslocada pelo escoamento do excesso de água (*runoff*) e por partículas erodidas foi maior nos 2 primeiros dias após a aplicação. Em amostras coletadas de 15 até 90 dias após a aplicação do herbicida, os teores de atrazina no *runoff* foram <2% e no sedimento erodido <0,5%. A atrazina aplicada lixiviou e se distribuiu para maiores profundidades (>50 cm), apresentando, neste solo, um potencial poluidor de águas subterrâneas.

* Comitê Orientador: Tomaz Langenbach – UFRJ (Orientador), Luiz Roberto G. Guilherme – UFLA (Orientador), José Maria de Lima – UFLA, Mário César Guerreiro – UFLA.

ABSTRACT

CORREIA, Fábio Veríssimo. Distribution and Degradation of Atrazine in an Ultisol (Podzólico Vermelho-Amarelo) under Conditions of Humid Tropical Climate. Lavras: UFLA, 2000. 83p. (Dissertation - Master of Science in Soil Science and Plant Nutrition)*.

Atrazine is considered one of the greatest contaminants of water bodies and its use is restricted in many countries. The objective of this work was to evaluate the fate of atrazine with regard to its leaching capacity as well as to its potential for runoff losses during heavy rain simulations that exceed the water infiltration capacity of the soil. A field experiment was conducted during the dry season (May to September) in an Ultisol (Podzólico Vermelho-Amarelo) with a 12% slope. Atrazine was applied 30 days after corn sowing in the recommended dose of 3 kg ha⁻¹ (active ingredient). The experiment was carried out by simulating rains that comprise a total of 200 mm month⁻¹, which is characteristic of the summer. Heavy rain simulations were performed at predefined times followed immediately by sample collection. The percentage of atrazine lost via runoff as well as that associated with the eroded particles was greater in the first two days after the herbicide application. In samples collected from 15 to 90 days after the application of the herbicide, the amount of atrazine in the runoff was < 2% whereas that in the eroded sediment was < 0,5%. The applied atrazine leached throughout the soil profile (>50 cm depth), presenting a potential for ground water contamination in this soil.

* Guidance Committee: Tomaz Langenbach - UFRJ and Luiz Roberto G. Guilherme - UFLA (Major Professors), José Maria de Lima - UFLA, Mário Cesar Guerreiro - UFLA.

1 INTRODUÇÃO

O herbicida com o princípio ativo de atrazina (2-cloro-4-etil-6-isopropil-1,3,5-triazina), intensivamente aplicado em culturas de milho, algodão, sorgo e cana-de-açúcar, é um dos maiores poluidores dos lençóis d'água em muitos países (Dörfler, Feicht e Scheunert, 1997). Na região temperada, em que a distribuição de chuva tem pequena variação sazonal, predomina o movimento descendente da água no solo e, com isto, a lixiviação. Na região sudeste do Brasil, as chuvas de verão são torrenciais, fazendo com que uma parte da água se infiltre no solo e a porção excedente à capacidade de infiltração escorra superficialmente, aumentando o *runoff* e promovendo erosão (Bertoni, Lombardi-Neto, 1993). A distribuição de pesticidas aplicados no campo é influenciada pelo movimento da água, podendo poluir as águas superficiais e de subsolo. O *runoff* é o principal meio de contaminação de rios e lagos (Gaynor et al., 1992). Na água, a atrazina está biodisponível, afetando algas e outras formas de vida. Através da bioacumulação (atrazina tem fator de bioconcentração relativamente baixo) e biomagnificação na cadeia alimentar, a atrazina pode alcançar altas concentrações em peixes (Connell, 1990) que, por sua vez, através de ingestão, atingem o homem. Como todas as formas de vida necessitam de água, a contaminação com pesticidas constitui um sério problema, que demanda controles eficientes. O uso dos pesticidas se distribui em grandes áreas agrícolas e seu controle não pode ocorrer posteriormente através de métodos de remoção, mas por meio de práticas preventivas que evitem a contaminação dos diferentes corpos de água.

Este trabalho se propõe a estudar o deslocamento descendente da atrazina no solo e superficialmente por *runoff* e erosão. As informações obtidas poderão dar subsídios importantes para avaliar a necessidade de medidas de

contenção de pesticidas nas margens dos rios e lagos e /ou para retenção destes produtos no solo, preservando os lençóis d'água.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo do solo

O experimento foi realizado em solo Podzólico Vermelho-Amarelo, localizado no campus da UFRRJ, no município de Seropédica (RJ), numa área de 800 m², com 12% de declividade. A caracterização física, química e mineralógica do solo, nas camadas de 0 a 10 e 10 a 50 cm de profundidade e em três faixas distintas do declive (terço superior, intermediário e inferior), encontra-se nas Tabelas 2.1 a 2.3. Com base na análise do solo, efetuaram-se as recomendações das doses de calcário, para correção da acidez (pH 6,5), e fertilização para o cultivo da cultura do milho, de acordo com as práticas agrícolas recomendadas. A área foi dividida em 18 glebas de 6 m de comprimento e 4 m de largura, sendo 6 na faixa superior do terreno, 6 na faixa intermediária e os outros 6 na faixa inferior do declive (Figura 3.1).

Dentro de cada gleba foi delimitada uma área de 2,25 m² (1,5 x 1,5) para aplicação pós-emergente da atrazina (Gesaprim 500), 30 dias após a semeadura, na concentração recomendada de 6 kg ha⁻¹ (3 kg de ingrediente ativo ha⁻¹).

T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
T ₄	T ₅	T ₀	T ₁	T ₃	T ₄
T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₀	T ₁

FIGURA 3.1 Esquema de divisão das 18 glebas na área do experimento (6 na faixa superior, 6 na intermediária e 6 na inferior). T₀= após aplicação, T₁= 2 dias, T₂= 15 dias, T₃= 30 dias, T₄= 60 dias, T₅= 90 dias.

2.2 Regime de rega

A realização do experimento na época seca, entre maio e setembro, possibilitou a simulação do regime de chuva de verão típico da região (≥ 200 mm mês⁻¹), iniciado a partir do segundo dia da aplicação do herbicida. A distribuição foi feita com três aplicações semanais.

2.3 Coleta de amostras de *runoff* e erosão

Aos 2, 15, 30, 60 e 90 dias após a aplicação, foi colocada, na área, uma calha de metal de 1 m de comprimento por 0,75 m de largura, cravada no solo, para coleta da água escorrida superficialmente. A simulação de chuva foi de 13 mm min⁻¹, com fluxo constante por 4 minutos, garantindo o encharcamento e o processo de *runoff*. O excedente de água foi coletado em recipientes, homogeneizado e 1 L deste material foi guardado para posterior análise no laboratório. Todo procedimento experimental foi feito em triplicata.

2.4 Coleta de amostras de solo

Nos tempos predeterminados, logo em seguida à simulação de chuva e coleta de amostras da água do *runoff*, foram coletadas amostras de solo de 5 em 5 cm até uma profundidade de 50 cm. De cada camada foram separadas amostras compostas de 200 g para posterior análise.

2.5 Extração e purificação da atrazina e metabólitos

2.5.1 Atrazina e metabólitos no solo

Pesaram-se 50 g de solo e adicionaram-se 100 mL de acetona. A suspensão foi agitada durante 20 minutos e tratada com banho de ultra-som durante 10 minutos. Em seguida, foi filtrada em papel de filtro Whatman n° 2 e concentrada até a secura. A amostra foi ressuspensa em 100 mL de solução (85 metanol : 15 H₂O) e transferida para um funil de decantação, no qual se efetuou a purificação com 30 mL de diclorometano. Após a agitação e decantação, a fração inferior (com diclorometano) foi separada. O sobrenadante foi tratado mais duas vezes, sucessivamente, com diclorometano conforme já descrito. Todas as frações de diclorometano foram reunidas e secas no evaporador rotativo. Em seguida, foram ressuspensas em 10 mL de metanol. Desta porção foi retirada uma alíquota de 2 mL, que foi concentrada até aproximadamente 0,5 mL e aplicada, em seguida, numa coluna de fase reversa de C₁₈ (extrator de fase sólida) previamente ativada. A amostra da coluna foi eluída com 5 mL de água e, posteriormente, com 5 mL de solução diclorometano:metanol (7:3). Os primeiros 5 mL de solução aquosa foram desprezados e as frações que se seguiram foram recolhidas em balão

volumétrico, concentradas e ressuspensas com 5 mL de solução acetone:água (8:2).

2.5.2 Atrazina na água do *runoff*

Retiraram-se 200 mL da água coletada pela calha para filtração em papel Whatman nº 2 (os sedimentos retidos foram guardados no filtro). A solução filtrada foi submetida ao mesmo processo de extração e purificação descrito para as amostras de solo.

2.5.3 Atrazina nos sedimentos do *runoff*

Efetou-se a extração com acetona nos sedimentos retidos da filtração dos 200 mL de água e submeteu-se a solução ao mesmo processo de extração e purificação aplicado às amostras de solo.

2.6 Análise em CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)

O extrato (solo, água e sedimentos) foi filtrado em membrana (0,22 µm) e transferido para frasco de vidro para análise. A concentração de atrazina e seus metabólitos foi medida por CLAE usando o detector UV, a 254 nm, após separação em coluna de fase reversa RP8 (5 µm, 250x4 mm), em fase móvel de metanol + água deionizada (60:40/V:V). A coluna foi mantida em temperatura ambiente (26°C), com o fluxo da fase móvel de 0,5 mL min⁻¹. Todas as amostras foram analisadas sob estas condições, com o volume de injeção de 20 µL. A determinação da concentração destas substâncias foi realizada através de uma curva de calibração construída com o padrão atrazina (grau de pureza 99%) e seus metabólitos, desetilatraxina, deisopropilatraxina e

desetildeisopropilatrazina, com grau de pureza de 99, 99 e 96%, respectivamente, cedidos pela Ciba-Geigy.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Distribuição de atrazina ao longo do perfil do solo

O herbicida atrazina, aplicado inicialmente na superfície, foi encontrado ao longo do perfil do solo até 50 cm durante os 90 dias do experimento (Figura 3.2). Isto mostra que houve um movimento descendente da atrazina, sendo que uma parte não medida pode ter sido lixiviada para camadas mais profundas. Em experimentos com microcosmo, no mesmo solo, valores relativamente altos de ¹⁴C-atrazina (6 a 11%) foram medidos no lixiviado durante 60 dias (Capítulo 4). Neste período, houve uma diminuição gradativa de atrazina, principalmente na camada superficial e no total encontrado no solo.

A textura média/arenosa (Tabela 2.2) confere ao solo grande permeabilidade e demonstra a susceptibilidade da atrazina à lixiviação em solos de textura grosseira e baixo teor de matéria orgânica (Lavy, Roeth e Fenster, 1973). Condições similares num Latossolo Vermelho-Amarelo tiveram lixiviação de aproximadamente 1%, em que a textura fina e o teor mais elevado de matéria orgânica forneceram maior adsorção e locais de abrigo físico, que podem reduzir o movimento de herbicidas (Langenbach, Schroll e Paim, 1999).

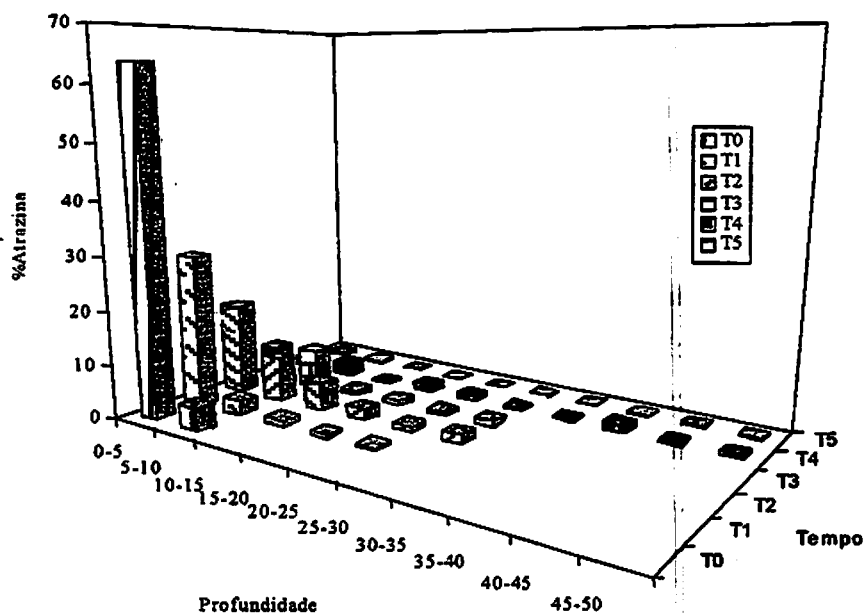


FIGURA 3.2. Distribuição da atrazina em diferentes profundidades do solo em 90 dias de experimento.

Estudos mostraram que a atrazina pode se deslocar rapidamente através de um lisímetro, quando a quantidade de água adicionada excede um limite entre 1 e 3 mm h⁻¹ (Issa et al., 1994 e Issa, Wood e Simmonds, 1996). À medida que a atrazina atinge maiores profundidades, sua persistência pode ser prolongada, devido às taxas consideravelmente mais baixas de degradação no subsolo, onde a diminuição no teor de matéria orgânica, disponibilidade de nutrientes, tipo de solo, temperatura e menor aeração reduzem a atividade biológica (Kruger, 1993; Nair e Schmoor 1994; Stolpe e Shea 1995 e Helweg, 1997).

A decrescente redução na concentração de atrazina deve-se, além da lixiviação, a outros fatores como perda por volatilização, mineralização, degradação e incorporação em resíduos ligados não extraíveis do solo,

parâmetros de difícil medição em experimentos de campo, que só podem ser feitas com ^{14}C -atrazina em ambiente contido (Schroll et al., 1994).

3.2 Formação de metabólitos

Os produtos da N-dealquilação microbiana da atrazina foram encontrados, nos 90 dias de experimento, em todo perfil do solo. Nas amostras do T_0 (logo após a aplicação), foram medidos 6,7 e 15,5% de desetilatraxina e deisopropilatraxina, respectivamente. A porcentagem de metabólitos no T_0 revela uma degradação química inicial acentuada. A desetilatraxina atingiu a concentração máxima de 22,8% no trigésimo dia, enquanto a deisopropilatraxina atingiu uma concentração de 37,8% aos 15 dias de experimento (Figura 3.3), tempo a partir do qual ambos os metabólitos tiveram seus valores reduzidos gradativamente.

Embora vários estudos relatem a predominância na formação de desetilatraxina em relação a outros produtos de degradação (Adams e Thurman, 1991) e este metabólito esteja presente em águas subterrâneas, em concentrações maiores que a atrazina (Roy e Krapac, 1994), este comportamento não foi observado no presente estudo, no qual a deisopropilatraxina foi o metabólito predominantemente encontrado. A literatura destaca que a dealquilação é um dos mais significativos caminhos bióticos da degradação da atrazina no solo. No entanto, a variação em relação à preferência pela desetilação e a deisopropilação pode estar provavelmente relacionada ao sistema enzimático presente no solo (Behki e Khan, 1986; Sorenson et al., 1993; Vanderheyden, Debongnie e Pussemier, 1997).

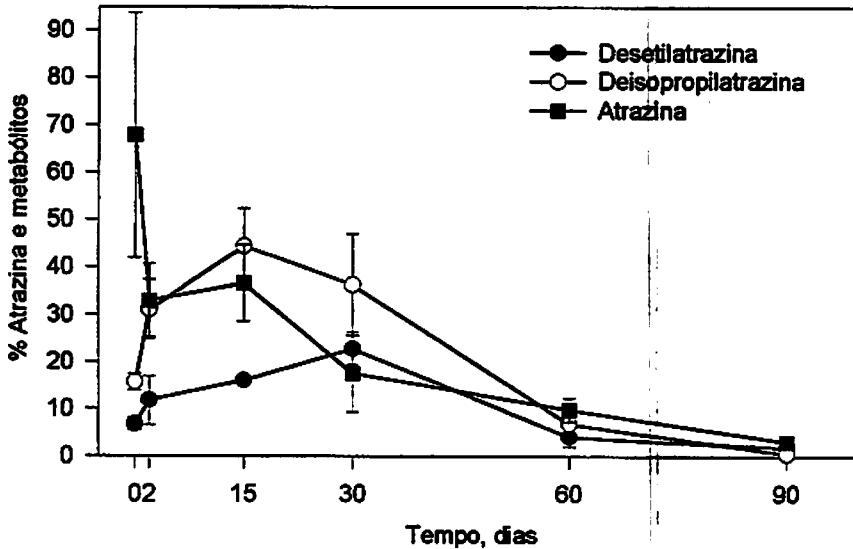


FIGURA 3.3. Formação de metabólitos durante 90 dias de experimento (Valores totais encontrados em diferentes camadas do solo).

O anel da atrazina é resistente à clivagem e apenas 0,25% de $^{14}\text{CO}_2$ foi liberado da degradação da ^{14}C -atrazina neste mesmo solo, no sistema de microcosmo (Capítulo 4). Por este motivo, alguns produtos de degradação podem ter sua persistência prolongada no solo, embora outros estudos apresentem 25% ou mais de mineralização do anel em 180 dias (Wilkemann e Klaine, 1991).

O comportamento dessas moléculas no ambiente necessita ser bem entendido, pois alguns autores descrevem a desetilatrazina e a deisopropilatrazina como produtos de degradação fitotóxicos (Wilkemann e Klaine, 1991), além de apresentarem maior solubilidade e maior capacidade de lixiviação e contaminação do lençol freático (Bottoni, Keizer e Funari, 1996).

3.3 Perdas de atrazina por *runoff* e erosão

O deslocamento de atrazina por *runoff*, apesar de baixo, esteve entre os valores geralmente observados na literatura, em que de 1 a 5% da quantidade inicialmente aplicada foi perdida (Schneider, Hertl e Dufer, 1997). A atrazina encontrada no *runoff*, dois dias após aplicação, foi de 1,6%, e nos sedimentos erodidos foi de 0,014%, reduzindo-se, com tempo, a menos de um décimo destes valores, <0,2 e <0,005% respectivamente (Figuras 3.4 e 3.5).

Estes resultados mostram que a quantidade de atrazina contida no sedimento erodido é aproximadamente 100 vezes menor do que aquela encontrada na água do *runoff*, ficando próxima às observações de Wauchope (1978), que encontrou a maior quantidade de atrazina dissolvida na água (65 e 95%) e muito pouco adsorvido no sedimento.

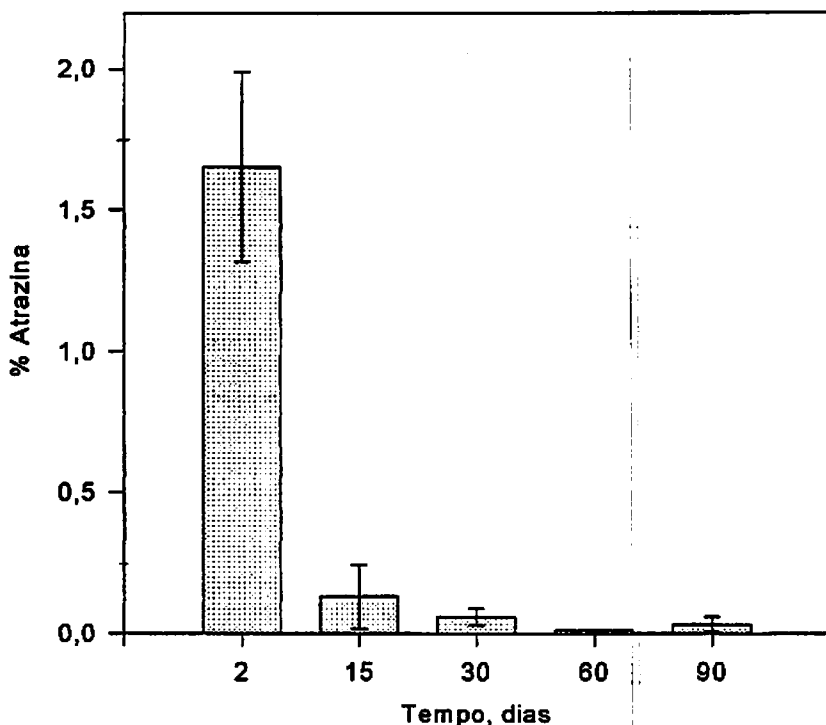


FIGURA 3.4 Porcentagem de atrazina na água do *runoff*.

As maiores concentrações de atrazina transportadas nos dois primeiros dias, como em muitos casos, são coincidentes com a primeira irrigação ou chuva após a aplicação do herbicida (Belamie et al., 1992; Carluer, Gouy e Grill, 1996; Patty, Real e Grill, 1997). Quanto menor o tempo entre a aplicação do herbicida e a irrigação ou as chuvas, maiores são as perdas dos pesticidas por *runoff*. Por outro lado, a maior intensidade de irrigação ou chuvas pode promover as perdas por lixiviação no solo, em detrimento do escoamento superficial. A redução das perdas por *runoff* também pode ser resultado da progressiva adsorção e penetração destes produtos no solo ao longo do tempo (Ma et al., 1993).

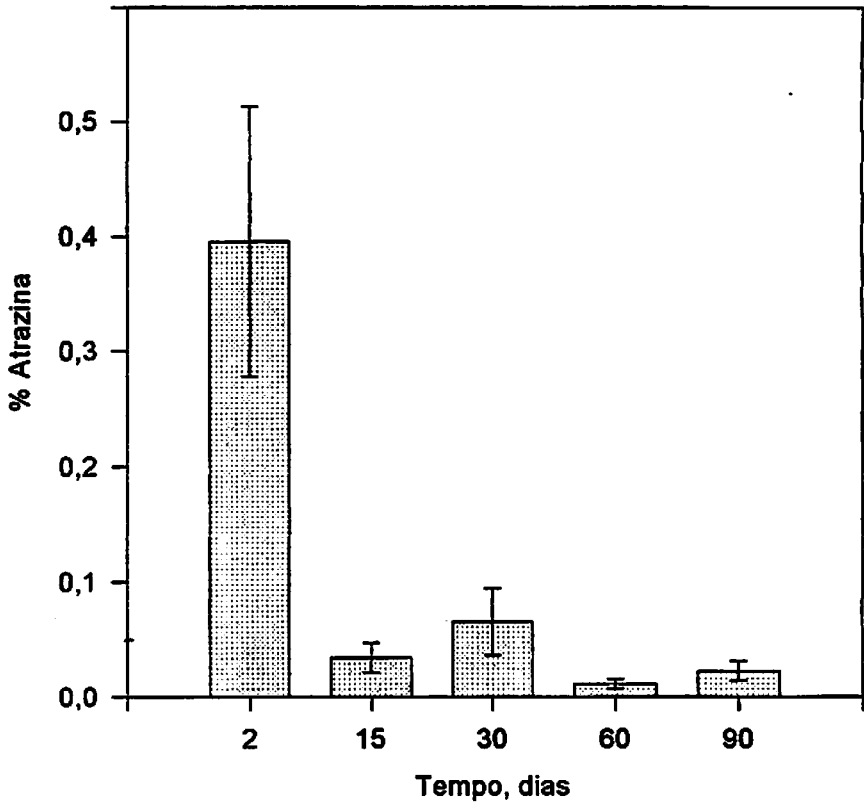


FIGURA 3.5 Porcentagem de atrazina nos sedimentos carregados pelo *runoff*

As características físicas e químicas dos pesticidas podem indicar o potencial de perda destes produtos na fase solúvel ou adsorvidos em partículas de solo erodidos. Comparando a atrazina, com solubilidade de 33 mg L^{-1} , com o Bifenox, com solubilidade de $0,36 \text{ mg L}^{-1}$, obvervou-se que o deslocamento da atrazina ocorreu predominantemente na água do *runoff*, enquanto o Bifenox foi encontrado sobretudo no sedimento erodido (Haider e Auerwald 1997). Conforme sugerido por Racke (1990), pesticidas com solubilidade em água superior a 10 mg L^{-1} tendem a mover-se largamente na fase líquida, enquanto

pesticidas menos solúveis tendem a mover-se principalmente adsorvidos em partículas de solo.

Os coeficientes de adsorção (K_d) determinados para este solo, na camada de 0 a 10 cm, apresentaram valores baixos (0,95-1,18 L kg⁻¹), conferindo a baixa capacidade de adsorção e favorecendo as perdas do herbicida por lixiviação ou dissolvido na água do *runoff*.

Estes resultados também são fortemente influenciados pelas características do solo (Schneider, Hertl e Dufer, 1997). Os resultados da análise granulométrica do solo Podzólico Vermelho-Amarelo (Tabela 2.2) conferem menor potencial de adsorção de pesticidas e alta permeabilidade, facilitando o processo de lixiviação. Experimentos similares em outros solos podem fornecer resultados muito distintos, demandando mais pesquisa.

Na relação sobrenadante água/sedimento em pesticidas de alta a média solubilidade e baixo a médio K_d , como a atrazina, ocorre dessorção em função do tempo entre a coleta da amostra e seu processamento, deslocando o equilíbrio a favor da maior presença na água.

Outra variável a ser considerada é o tipo de cobertura vegetal protegendo o solo e amenizando o impacto das gotas da água. A cultura do milho fornece um solo pouco coberto e favorece a perda por escoamento superficial muito superior do que em solos cultivados com trigo por exemplo (Lang e Hurle, 1997). Os experimentos foram conduzidos de forma a maximizarem os processos de erosão e *runoff* com aplicação de regime curto de enxurradas, muito fortes, numa cultura de pouca cobertura do solo como o milho (Hernani et al., 1996).

Lang e Hurle (1997) mostraram, em experimentos de campo, que aumentando a distância entre o campo de aplicação do pesticida e o local de coleta da amostra a ser analisada, a perda de pesticidas por *runoff* e erosão foram menores. Os dados do presente trabalho foram coletados em local imediatamente

contíguo à área estudada e, portanto, mostraram valores máximos que seriam bem menores se o local de coleta ou o rio/lago ficassem mais afastados (Lang e Hurle, 1997). Neste contexto, coloca-se a importância de barreiras capazes de reter estes produtos, como um filtro, através de faixas com gramíneas e matas ciliares nas margens dos rios, de forma a evitar a poluição das águas superficiais (Klöppel, Kordel e Stein, 1997).

Os percentuais de carreamento de pesticidas por *runoff* diminuem significativamente com o aumento da área agrícola, porém o aporte em valores absolutos é aumentado (Schneider, Hertl e Dufer, 1997). Devido ao grande número de variáveis, avaliações são difíceis em função de diferentes locais, porém persiste o fato de que o *runoff* é a maior fonte de poluição das águas superficiais.

4 CONCLUSÕES

1 - A predominância do deslocamento da atrazina na lixiviação, comparado ao deslocamento horizontal por *runoff* e sedimentos erodidos, decorre principalmente pelas características do solo em estudo, sobretudo a sua grande permeabilidade.

2 - A perda da atrazina por *runoff* (1,6%) é 100 vezes maior do que aquela ocorrida pela adsorção nas partículas erodidas (0,014%) em enxurradas, 2 dias após a aplicação. Em intervalos de tempo acima de 15 dias, estes valores se reduzem a um décimo, mostrando a importância de se evitar a aplicação do herbicida quando há previsão de chuvas.

3- A presença da atrazina nos 50 cm de profundidade avaliados deste solo podem indicar o potencial de contaminação do lençol d'água.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, C.D.; THURMAN, E.M. Formation and transport of deethylatrazine in the soil and vadose zone. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.20, p.1-54, 1991.
- BEHKI, R.M.; KHAN, S.U. Degradation of atrazine by *Pseudomonas*: N-dealkylation and dehalogenation of atrazine and its metabolites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v.34, n.4, p.746-749, July/Aug. 1986.
- BELAMIE, R.; GOUY, V. Introduction des polluants dans le milieu fluvial. Influence du ruissellement des sols. *Oceanis*, Paris, v.18, p.505-521, 1992.
- BERTONI, J.; LOMBARDI-NETO, F. Fatores que influem na erosão. Em: *Conservação do Solo*. 3ª Edição. Ed. Icone, p.45-67, 1993.
- BOTTONI, P.; KEIZER, J.; FUNARI, E. Leaching indices of some major triazine metabolites. *Chemosfere*, Elmsford, v.32, n.7, p. 1404-1411, 1996.
- CARLUER, N.; GOUY, V.E.; GRILL, J.N. Contamination des eaux de surface par des produits phytosanitaires et modélisation. *Ingenieries-EAT*, v.6, p.19-30, 1996.
- CONNEL, W. D. Bioaccumulation in xenobiotic compounds. : CRC Press, 1990. Evaluation of the bioconcentration factor, biomagnification factor, and related physicochemical properties of organic compounds, p. 9-45.
- DÖRFLER, U.; FEICHT, E.A.; SCHEUNERT, I. S-Triazine residues in groundwater. *Chemosphere*, Elmsford, v.35, p.99-106, 1997.
- GAYNOR, J. D.; MACTAVISH, D.C.; FINDLAY, W.I. Surface and sub-surface 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, 1992.
- HAIDER, J.; AUERSWALD, K. Prozesse bei der Pflanzenschutzmittelverlagerung mit Oberflächenabfluss und Bodenabtrag. In: *Pflanzenschutzmitteleinträge in Oberflächengewässer durch Runoff und Dränung*. Ed. Biologische Bundesanstalt für Land und Forstwirtschaft; p.19-30, 1997.

HELWEG, A. Degradation of pesticides in subsurface soil. In: **International Symposium on Environmental Aspects of Pesticide Microbiology**, 1997. Sigtuna, Sweden, 1997. p.249-265.

HERNANI, L.C.; SALTON, J.C.; FABRÍCIO, A.C; DEDECEK, R.; ALVES-JÚNIOR, E. M. Perdas por erosão e rendimento de soja e de trigo em diferentes sistemas de preparo de um Latossolo Roxo de Dourados (M.S.). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.21, p.667-676, 1997.

ISSA, S.; FERRARI, M., SIMMONDS, L.P.; BARRACLOUGH, D.; WOOD, M. The usefulness of monolith lysimeters for monitoring water and herbicide leaching. In: **International Workshop Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects**, 5., 1994, Brussels. p.425-429 (COST ACTION, 66)

ISSA, S.; WOOD, M.; SIMMONDS, L.P. Fissure flow as mechanism for solute leaching in sandy soils. In: **Pesticides in Soil and the Environment**, COST ACTION 66, Stratford-upon-Avon, UK, p.121-122, 1996.

KLÖPPEL, H.; KÖRDEL, W.; STEIN, B. Herbicide transport by surface *runoff* and herbicide retention in a fliter strip rain fall and *runoff* simulation studies. **Chemosphere**, Elmsford, v.35, p.129-141, 1997.

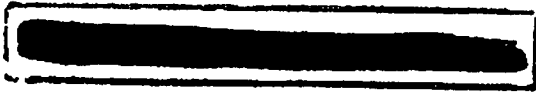
KRUGER, E.L.; SOMASUNDARAN, L.; KANWAR, R.S.; COATS, J.R. Persistence and degradation of C-14atrazine and C-14deisopropylatrazine as affected by soil depth and moisture conditions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Elmsford, v.12, p.1959-1967, 1993.

LANG, S.; HURLE, K. Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in Oberflächengewässer durch *Runoff*. In: **Pflanzenschutzmitteleinträge in Oberflächengewässer durch *Runoff* und Dränung**. Ed. Biologische Bundesanstalt für Land und Forstwirtschaft; p.7-18; 1997.

LANGENBACH, T.; SCHROLL, R.; PAIM, S. Fate and distribution of ¹⁴C-atrazine in a tropical oxisol. **Chemosphere**, Elmsford

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**, Madison, v.2, p.132-137, 1973.

- MA, L.; SOUTHWICK, L.M.; WILLIS, G.H.; SELIM, H.M. Hysteretic characteristics of atrazine adsorption-desorption by a Sharkey soil. *Weed Science*, Champaign, v.41, n.4, p.627-633, Oct./Dec. 1993.
- NAIR, D.R.; SCHNOOR, J.L. Effect of soil conditions on model parameters and atrazine mineralization rates. *Water Residue*, v.28 p.1199-1205, 1994.
- PATTY, L.; REAL, B.E.; GRILL, J.J. The use of grassed buffer strips to remove pesticides, nitrates and soluble phosphorus compounds from runoff water. *Pesticide Science*, Oxford, v.49, p.243-251, 1997.
- RACKE, K.D. Pesticide in the soil microbial ecosystem. In: RACKE, K.D.; COATS, J.R. **Enhanced biodegradation of pesticides in the environment**. Washington: ACS, 1990. p.1-12. (ACS Symposium Series, 426).
- ROY, W.R.; KRAPAC, I.G. Adsorption and desorption of atrazine and deethylatrazine by low organic carbon geologic materials, *Journal Environmental Quality*, Madison, v.23, p.549-556, 1994.
- SCHNEIDER, M.; HERTL, P.; DÜFER, B. *Runoff* of plant protection products from agricultural areas – An evaluation of literature and reflection. In: **Pflanzenschutzmitteleinträge in Oberflächengewässer durch Runoff und Dränung**. Ed. Biologische Bundesanstalt für Land und Forstwirtschaft ,p.63-86, 1997.
- SCHROLL, R.; CAO, G.; LANGENBACH, T.; SCHEUNERT, I. "Microcosm"- a test system to determine the fate of pesticides in undisturbed soil columns. In COPIN, A.; HOUINS, G.; PUSSEIMIER, L.; SALAMBIER, J.F. (eds) **Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects**. Rixensart: European Study Service, Rixensart, 1994. p.236-241.
- SORENSEN, B.A.; WYSE, D.L.; KOSKINEN, W.C.; BUHLDER, D.D.; LUESCHEN, W.E.; JORGENSON, M.D. Formation and movement of ¹⁴C-atrazine degradation products in sandy loam soil under field conditions. *Weed Science*, Champaign, v.41, n.2, p.239-245, Abr./June 1993.
- STOLPE, N.B.; SHEA P.J. Alachlor and atrazine degradation in a Nebraska soil and underlying sediments, *Soil Science*, Baltimore, v.160, n.5, p.359-370, Nov. 1995.



VANDERHEYDEN, V.; DEBONGNIE, P.; PUSSEMIER, L. Accelerated degradation and mineralization of atrazine in surface and subsurface soil materials. *Pesticide Science*, Oxford, v.49, p.237-242, 1997.

VIEIRA, S.R.; LOMBARDI-NETO, F.; BURROWS, I. T. Mapeamento da chuva diária máxima provável para o Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.15, n.1, p.93-98, Jan./Abr. 1991.

WAUCHOPE, R. D. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields - a review. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.7, n.4, p.459-472, 1978.

WINKELMANN, D.A.; KLAINÉ, S.J. Degradation and bound residue formation of atrazine in Western Tennessee soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Elmsford, v.10, p.335-345, 1991.

CAPÍTULO 4

DINÂMICA E DEGRADAÇÃO DA ^{14}C -ATRAZINA EM SOLO PODZÓLICO VERMELHO-AMARELO NO SISTEMA DE MICROCOSMO

RESUMO

CORREIA, Fábio Veríssimo. Distribuição e Degradação do Herbicida Atrazina em Solo Podzólico Vermelho-Amarelo sob Condições de Clima Tropical Úmido. Lavras: UFLA, 2000. 83p. (Dissertação - Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)*

O herbicida atrazina tem sido freqüentemente detectado como contaminante de águas subterrâneas e superficiais em vários países. O sistema de microcosmo foi utilizado para determinar a dinâmica e distribuição da ^{14}C -atrazina misturada ao produto comercial Gesaprin 500, aplicado na dose de 3 kg ha⁻¹ (i.a), em solo Podzólico Vermelho-Amarelo. Aproximadamente 0,33% do total aplicado foi perdido por volatilização. A mineralização atingiu valores próximos a 0,25%, enquanto valores de 4 a 11% foram medidos no lixiviado. A distribuição da radioatividade no solo demonstrou que mais de 90% permaneceu no solo, sendo que destes, 75% se encontravam nos primeiros 5 cm. Conclui-se, no presente trabalho, que lixiviação foi o mecanismo mais significativo na distribuição da atrazina neste solo, sugerindo o risco de contaminação de águas subterrâneas.

* Comitê Orientador: Tomaz Langenbach – UFRJ (Orientador), Luiz Roberto G. Guilherme – UFLA (Orientador), José Maria de Lima – UFLA, Mário César Guerreiro – UFLA.

ABSTRACT

CORREIA, Fábio Veríssimo. Distribution and Degradation of Atrazine in an Ultisol (Podzólico Vermelho-Amarelo) under Conditions of Humid Tropical Climate. Lavras: UFLA, 2000. 83p. (Dissertation – Master of Science in Soil Science and Plant Nutrition)*.

Atrazine has been frequently detected as a contaminant of underground and surface waters in many countries. This study used a microcosm system to determine the dynamics and distribution of the ^{14}C -atrazine mixed with the commercial product Gesaprim 500 applied at the dose of 3 kg ha^{-1} (active ingredient) in an Ultisol (Podzólico Vermelho-Amarelo). Approximately 0,33% of the applied herbicide was lost by volatilization. The mineralization reached values around 0,25%, while 4 to 11% had been measured in the leachate. The distribution of the radioactivity demonstrated that more than 90% of the herbicide remained in the soil, with 75% found in first the 5 cm. It can be concluded, from the present work, that leaching was the mechanism most significant in the distribution of atrazine in this soil, which suggests a risk of ground water contamination.

* Guidance Committee: Tomaz Langenbach – UFRJ and Luiz Roberto G. Guilherme – UFLA (Major Professors), José Maria de Lima – UFLA, Mário César Guerreiro – UFLA.

1 INTRODUÇÃO

A utilização inadequada de pesticidas na agricultura representa risco de contaminação de solo, ar e águas, criando problemas ambientais. Como consequência ocorrem, dentre outros, mortandade de peixes, aumento de pragas, alterações e desequilíbrio na flora e fauna, além de problemas de saúde advindos do aumento do número de intoxicações, que vêm tomando maiores proporções, acompanhando o crescimento da fronteira agrícola.

Os pesticidas atingem o solo através da aplicação direta em sua superfície, indiretamente quando aplicados sobre as plantas, ou por contaminação aérea quando transportados pelo vento. No solo, os processos de adsorção, lixiviação, volatilização e degradação biótica e abiótica, assim como a translocação na planta, afetam diretamente o comportamento e a distribuição destes produtos (Scheunert, 1992; Schroll et al., 1992). A determinação de alguns destes parâmetros, como a volatilização, mineralização e a quantidade total de um pesticida retido no solo, são de difícil medição em condições de campo; por isto, experimentos são conduzidos, em ambientes fechados, com a utilização de moléculas radioativas (Schroll et al., 1994).

Este trabalho teve por objetivo estudar a distribuição do herbicida atrazina por volatilização, lixiviação, adsorção ao longo do perfil do solo, assim como a mineralização a CO_2 . O sistema utilizado foi o microcosmo, com o auxílio de moléculas marcadas com isótopos radioativos que permitem rastrear a distribuição e a degradação dos pesticidas. A utilização de solo não deformado e a simulação de condições climáticas no sistema de microcosmo possibilitam a obtenção de resultados com relevância ambiental.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta das amostras de solo e montagem do microcosmo

Após calagem e adubação do solo Podzólico Vermelho-Amarelo, foram coletadas amostras em quatro diferentes pontos do declive do terreno, na mesma área utilizada para o experimento de campo (Capítulo 3). O solo foi coletado em amostras indeformadas em cilindros de aço inox de 30 cm de altura e 15 cm de diâmetro, 30 dias após seu preparo. As amostras foram transportadas para o laboratório para montagem do sistema de microcosmos (Figura 4.1). O sistema funcionou com um fluxo de ar controlado por um rotâmetro a 23 L h^{-1} , mantido ao longo do experimento através de um sistema de bombas. A simulação de vento foi promovida por uma hélice acoplada à tampa, alcançando aproximadamente 1 m s^{-1} . O fluxo de ar perpassa duas armadilhas em série, contendo espuma de poliuretano em frascos de 500 mL para captação dos voláteis. Em seguida, o fluxo atravessa duas armadilhas químicas que continham 20 mL da mistura de etanolamina e etilenoglicolmonobutyleter (1:1) para captar o $^{14}\text{CO}_2$. As amostras nas armadilhas foram colhidas duas vezes por semana. O experimento foi mantido com índice pluviométrico de verão (200 mm mês^{-1}), simulado com aplicação de água 3 vezes por semana, distribuída homogeneamente sobre a superfície do solo, a partir da segunda semana após aplicação do produto. O sistema de microcosmo ficou à temperatura ambiente, variando entre 23°C e 40°C . Um sistema de bombas de sucção promoveu um vácuo de 75 mm Hg, simulando as forças de sucção da água pelo solo. O lixiviado foi coletado 1 vez por semana em frascos de 500 mL e acondicionado a 4°C . O experimento teve a duração de 60 dias.

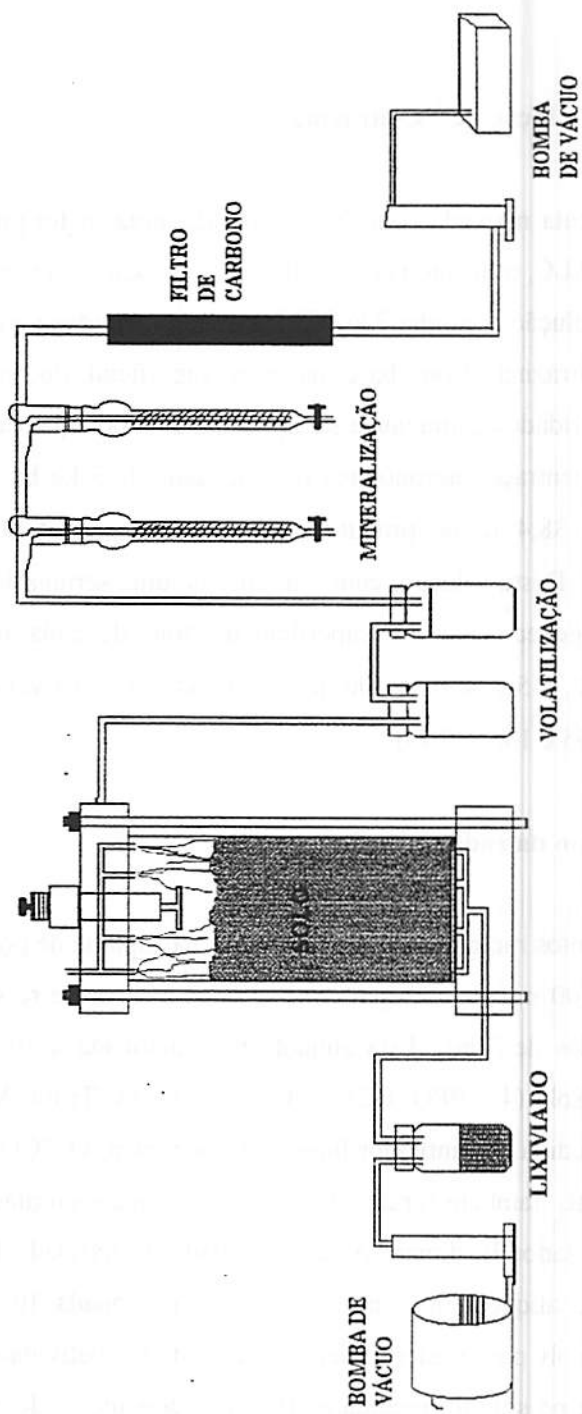


FIGURA 4.1 Sistema de microcosmo

2.2 Preparo da solução de ^{14}C -atrazina

A molécula marcada com ^{14}C no anel da atrazina foi purificada a 99% pela técnica de TLC, utilizando como solvente a solução diclorometano:metanol (95:5/V:V). A solução continha 726.956 Bq de radioatividade e um teor total de 0,498 mg de atrazina. Com base na área superficial do microcosmo, foi calculada a quantidade de atrazina a ser aplicada, de modo que cada microcosmo recebesse a concentração agrônômica recomendada de 3 kg ha⁻¹ i.a. A solução foi misturada a 38,4 µl do produto comercial Gesaprim 500 e seu volume ajustado a 2 mL. Desta solução, com o auxílio de uma seringa Hamilton, foram aplicados homogeneamente, na superfície do solo de cada microcosmo, os volumes de 500, 450, 450 e 400 µL, contendo, respectivamente, 181.739, 163.565, 163.565 e 145.391 Bq.

2.3 Determinação da radioatividade

Os produtos radioativos voláteis retidos na espuma de poliuretano foram extraídos com 200 mL de acetona, concentrados à secura e ressuspensos em volumes ajustados de 5 mL. Esta alíquota foi adicionada a 10 mL de solução cintiladora aquasolv (4 g PPO, 0,25 g POPOP, 333 mL Triton X.100 e 667 mL de tolueno) e medida no cintilador líquido da Beckman. O $^{14}\text{CO}_2$ foi coletado e alíquotas de 5 mL também foram adicionadas à solução cintiladora aquasolv e medidas no cintilador Beckman. A radioatividade do lixiviado foi determinada tomando-se uma alíquota de 5 mL, a qual foi adicionada 10 mL de solução cintiladora aquasolv para posterior determinação da radioatividade no cintilador. A radioatividade no solo foi medida ao final dos dois meses de experimento. O solo foi retirado através de um equipamento específico construído para esta finalidade e fatiado em camadas de 1 cm nos primeiros 5 cm superficiais. Nas

camadas subjacentes até os 30 cm de profundidade, foram fatiadas de 5 em 5 cm. Cada camada foi seca ao ar, pesada e cuidadosamente homogeneizada. Três porções de solo entre 0,5 e 1 g, pesadas em balança analítica, foram queimadas em Oxidizer Zinsser (Oximat 500). O $^{14}\text{CO}_2$ obtido foi absorvido por um cocktail de cintilação líquida (1 litro aquasolv + 666 mL metanol + 416 mL metanolamina) e contado no cintilador.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Volatilização

Valores de 0,008% de produtos radioativos voláteis foram medidos nos primeiros dias de experimento, atingindo, no oitavo dia, picos de aproximadamente 0,02% e decrescendo gradativamente com o decorrer dos 60 dias (Figura 4.2).

O aparecimento dos produtos voláteis logo nos primeiros dias deve-se à significativa disponibilidade da ^{14}C -atrazina, visto que as forças de adsorção do solo ainda não são suficientes para reter o transporte deste herbicida para atmosfera. Na superfície do solo, a suscetibilidade aos fatores ambientais (temperatura, vento e a umidade do ar e do solo) também pode modificar a cinética da volatilização (Triegel e Guo, 1994).

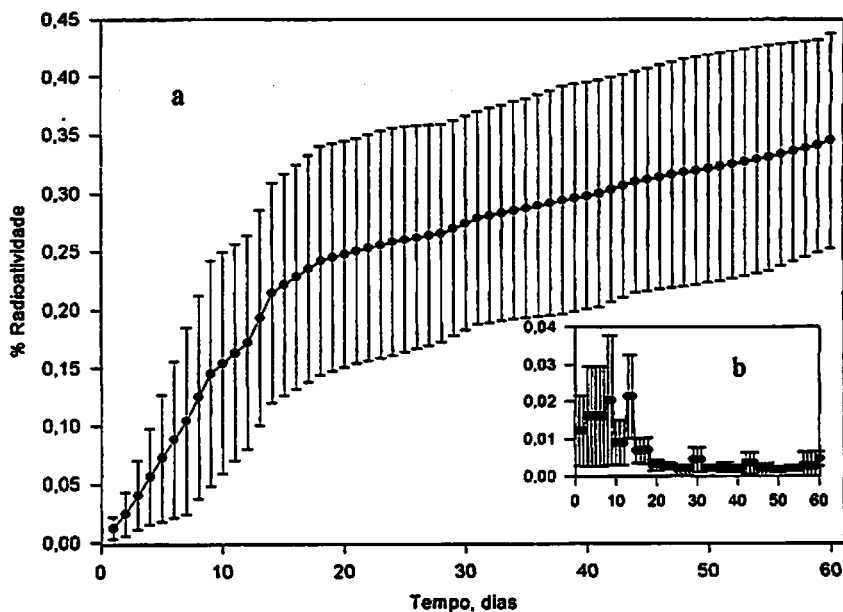


FIGURA 4.2. Porcentagem de produtos radioativos voláteis liberados nos 60 dias de experimento (média dos 4 microcosmos), (a=% acumulada, b=% diária).

O pico apresentado no oitavo dia pode ser atribuído ao início da aplicação de água na simulação de chuvas no microcosmo. Os resultados coincidem com as observações de G Lotfelty et al. (1984) e Langenbach et al. (1999), segundo os quais o processo de volatilização foi intensificado com a aplicação de água ao solo, que talvez tenha promovido a perda do composto pelo arraste de vapor, fenômeno chamado codestilação.

O decréscimo nos valores de volatilização ocorre com a redução do teor de atrazina disponível na superfície à medida que surgem forças progressivas e ligações menos reversíveis de adsorção, perdas por degradação e o deslocamento de pesticidas para camadas mais profundas por lixiviação (Clay e Koskinen, 1990b ; Roy e Krapac, 1994).

Dependendo das forças de adsorção, os pesticidas não ficam disponíveis ao processo de volatilização, porém este comportamento teve pouco significado no presente estudo, devido aos baixos valores de K_f ($0,95-1,18 \text{ L kg}^{-1}$) que definem a baixa capacidade de adsorção de atrazina neste solo.

Em condições de campo, a maior incidência de radiação solar e o conseqüente aumento na temperatura do solo forneceriam valores maiores de volatilização do que os medidos no sistema de microcosmo (Glottfelty et al., 1989). Segundo o balanço de massa apresentado na Figura 4.3, aproximadamente 0,33% do total de ^{14}C -atrazina aplicada na superfície do solo foi perdido por volatilização. As baixas perdas por volatilização no presente estudo são comprovadas pelo valor da pressão de vapor da atrazina ($3,0 \times 10^{-7} \text{ mm Hg}$).

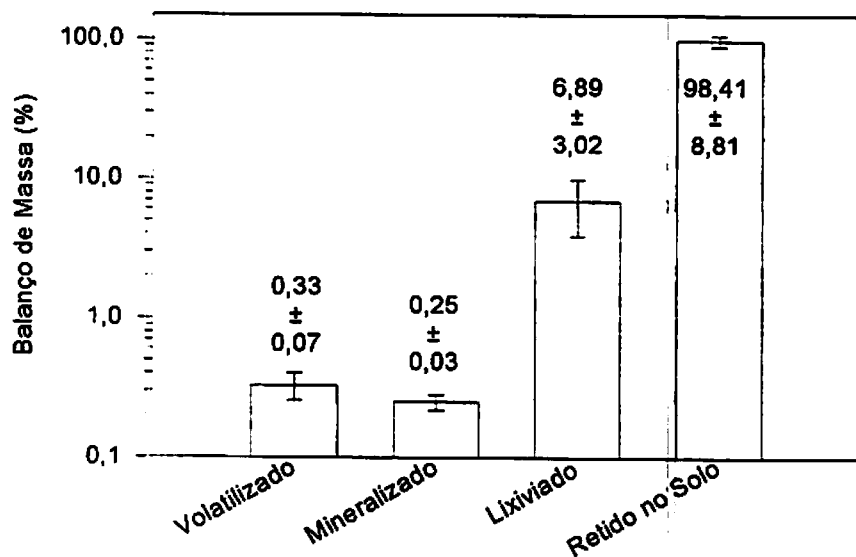


FIGURA 4.3. Balanço de massa (média e desvio padrão) de ^{14}C -atrazina aplicada a Podzólico Vermelho-Amarelo (4 repetições)

3.2 Degradação

Os baixos níveis de mineralização com o $^{14}\text{CO}_2$ desprendidos, da degradação da ^{14}C -atrazina foram observados logo nos primeiros dias do experimento e mantiveram-se praticamente constantes, não apresentando picos de intensidade de mineralização (Figura 4.4).

Este comportamento também foi observado por Peixoto (1998) num LE com valor total de $^{14}\text{CO}_2$ desprendido de 0,12%, e por Nakagawa et al. (1995) em ensaio de laboratório com os solos LE e GH, porém, com valores bem maiores de $^{14}\text{CO}_2$ desprendidos (28,5 e 5,0%, respectivamente). Outros autores, em estudos de degradação, observaram uma fase crescente de liberação de $^{14}\text{CO}_2$, comportamento típico da degradação microbiana, próximo ao vigésimo dia de experimento (Queiroz, 1997 e Langenbach, 1999).

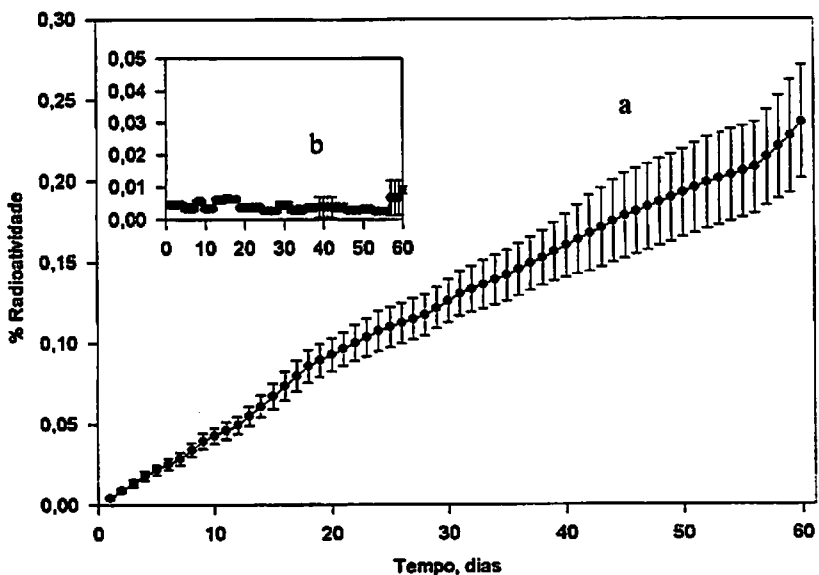


FIGURA 4.4 Porcentagem de $^{14}\text{CO}_2$ liberado da degradação da atrazina nos 60 dias de experimento (média dos 4 microcosmos), (a=% acumulada, b=% diária)

Os baixos valores de degradação podem ser resultantes da presença de outras fontes de nutrientes, que tornam a atrazina dispensável aos microrganismos e, conseqüentemente, reduzem o processo de degradação biótica. Experimentos de mineralização da atrazina por microrganismos têm demonstrado o aumento do metabolismo e liberação de $^{14}\text{CO}_2$ quando este herbicida é utilizado como única fonte de nitrogênio (Mandelbaum et al., 1995).

Segundo alguns autores, a variação da intensidade de desprendimento de $^{14}\text{CO}_2$ em diferentes solos pode estar relacionada, principalmente, às diferenças no teor e tipo de matéria orgânica (Nakagawa et al., 1995; Peixoto, 1998). O acréscimo de matéria orgânica ao solo está associado ao aumento da atividade microbiana, que promove a degradação (Felsot e Dzantor, 1990). No entanto, a taxa de degradação pode ser limitada pela baixa disponibilidade da molécula, em função da adsorção, quando o teor de matéria orgânica é muito elevado (Kontchou e Gschwind, 1995).

Mesmo sob condições favoráveis de temperatura e umidade, o valor acumulado de $^{14}\text{CO}_2$ neste solo foi baixo (0,25%) durante os 60 dias. Seiler et al. (1992) e Han et al. (1994) apresentaram valores de degradação da atrazina entre 0,005 e 30% em períodos menores que 90 dias. As elevadas taxas de degradação de atrazina descritas na literatura geralmente são obtidas em experimentos com pequena amostra de solo, sob aeração e condições de umidade, que muitas vezes não são representativas das condições ambientais (Winkelmann e Klaine, 1991).

Os dados do balanço de massa apresentados na Figura 4.3 indicam que a mineralização foi um processo muito reduzido na dissipação da atrazina neste solo, comportamento que é intensificado à medida que o herbicida lixiviado atinge o subsolo, e pode ter sua persistência prolongada (Adams e Thurman, 1991). Segundo o critério do IBAMA (1990), em relação à porcentagem de desprendimento de $^{14}\text{CO}_2$ em 28 dias, a atrazina foi classificada como um composto de persistência alta no presente estudo.

3.3 Lixiviação

Durante os 60 dias de experimento, com a aplicação de uma lâmina de água de 272 mm/mês, a lixiviação representou um mecanismo importante no deslocamento da ^{14}C -atrazina no solo (Figura 4.3), apresentando valores entre 4 e 11% nos quatro microcosmos. Esta variação entre os microcosmos deve-se, provavelmente, ao fluxo preferencial causado por fissuras no solo e à organização da amostra como um todo, que apesar de indeformada, havia sido preparada 30 dias antes.

O potencial de lixiviação da ^{14}C -atrazina pode ser avaliado por sua distribuição nos 30 cm de solo (Figura 4.5), conferindo com os resultados obtidos em experimento de campo no mesmo solo (Capítulo 3), onde a atrazina foi principalmente encontrada nos 50 cm de profundidade.

A distribuição granulométrica e o baixo teor de matéria orgânica deste solo (Tabelas 2.1 e 2.2) diminuem a capacidade de retenção de água e favorecem a lixiviação da solução do solo com o arraste da ^{14}C -atrazina. Resultados similares foram obtidos por Lavy et al. (1973) em solos de textura grosseira, com baixo teor de matéria orgânica. Em comparação, experimentos sob condições similares, num Latossolo Vermelho-Amarelo, tiveram lixiviação de aproximadamente 1%. A textura fina e o teor mais elevado de matéria orgânica permitem maior adsorção, reduzindo, assim, o movimento do herbicida (Langenbach et al., 1999).

Os baixos valores de K_f (0,95-1,18 L kg⁻¹) determinados para este solo classificam-no, segundo critérios do IBAMA (1990), como um composto de baixa capacidade de adsorção neste solo. Com isto, a intensa lixiviação de atrazina neste solo pode significar o alcance de camadas mais profundas e o conseqüente risco de contaminação dos lençóis d'água.

3.4 Distribuição no perfil do solo

Verifica-se, pelo balanço de massa apresentado na Figura 4.3, que a maior parte da radioatividade aplicada ficou retida no solo. Desta quantidade distribuída no perfil do solo, observa-se que aproximadamente 75% do total aplicado se encontram nos primeiros 5 cm do solo e cerca de 15% foram distribuídas de forma gradativa e decrescente, até os 25 cm de profundidade (Figura 4.5). Isto mostra que houve um movimento descendente da atrazina neste solo, visto que uma parte foi coletada no lixiviado. A distribuição do herbicida ao longo do perfil do solo pode significar o aumento de sua persistência à medida que este atinge maiores profundidades. A redução da biomassa microbiana e a formação de condições anaeróbicas reduzem a degradação deste composto.

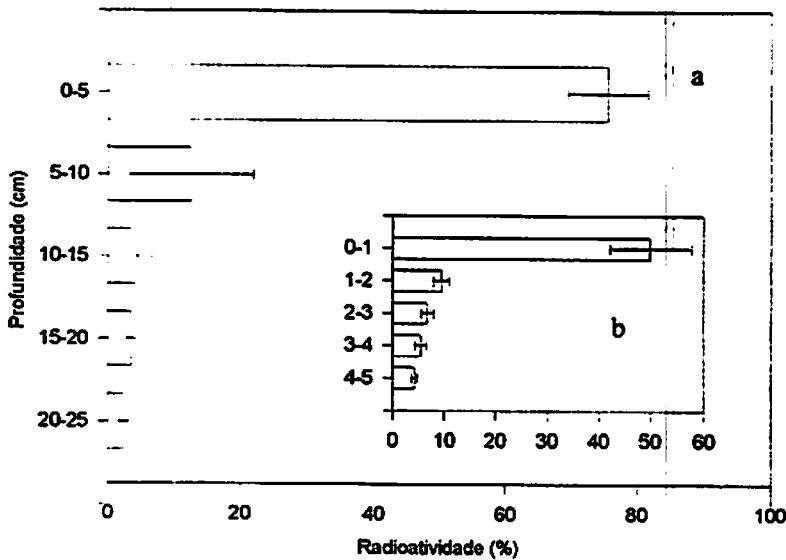


FIGURA 4.5. Distribuição de radioatividade em profundidade, (a= % radioatividade até os 25 cm de 5 em 5 cm, b= % radioatividade nos primeiros 5 cm).

As maiores concentrações de radioatividade no solo, principalmente nos primeiros 5 cm de profundidade, deve-se provavelmente ao maior teor de matéria orgânica presente nestas camadas, a qual é considerada como principal componente envolvido no processo de adsorção e retenção deste herbicida (Schiavon et al., 1990; Barriuso et al., 1991). A adsorção, no entanto, não descarta a possibilidade de volta do composto para solução, propiciando a lixiviação, quando as forças envolvidas no processo são de natureza mais fraca. O fato de estar adsorvida não significa que a mesma esteja imobilizada, pois em condições de campo, a atrazina pode ser deslocada pelo fluxo interno de água e pelo fluxo superficial.

4 CONCLUSÃO

- 1- As perdas por volatilização, como comprovado pelo valor da pressão de vapor e por cálculos teóricos e empíricos na literatura, foram baixas no presente estudo.
- 2- O processo de mineralização não foi significativo na dissipação da atrazina neste solo, conseqüentemente aumentando sua persistência.
- 3- As perdas por lixiviação representaram um mecanismo importante na dinâmica da atrazina, representando risco de contaminação do lençol d'água.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, C.D.; THURMAN, E.M. Formation and transport of deethylatrazine in the soil and vadose zone. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.20, p.1-54, 1991.
- BARRIUSO, E.; SCHIAVON, M.; ANDREUX, F.; PORTAL, J.M. Localization of atrazine nonextractable (bound) residues in soil size fraction. *Chemosphere*, Elmsford, v.22, p.1131-1140, 1991.
- CLAY, S.A.; KOSKINEN, W.C. Adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine, and s-g Lutathione atrazine on two soils. *Weed Science*, Champaign, v.38, p.262-266, 1990.
- FELSOT, A.S.; DZANTOR, E.K. Enhancing biodegradation for detoxification of herbicide waste in soil. In: RACKE, K.D.; COATS J.R. *Enhanced biodegradation of pesticides in the environment*. Washington, DC: ACS, 1990. p.249-268. (ACS Symposium Series, 426).
- GLOTFELTY, D.E.; LEECH, M.M.; JERSEY, J.; TAYLOR, A.W. Volatilization and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlor and toxaphene. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v.37, p.546-551, Mar./Abr. 1989.
- GLOTFELTY, D.E.; TAYLOR, A.C.; TURNER, C.; ZOLLER, W.H. Volatilization of surface-applied pesticides from fallow soil. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Washington, v.32, p.638-643, 1984.
- HAN, S.O.; NEW, P.B. Effect of water availability on degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by soil microorganisms. *Soil Biology and Biochemistry*, Elmsford, v.26, n.12, p.1689-1697, Dec. 1994.
- KONTCHOU, C.Y.; GSCHWIND, N. Mineralization of the herbicide atrazine in soil inoculated with a *Pseudomonas* strain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v.43, n.8, p.2291-2294, Aug. 1995.
- LANGENBACH, T.; SCHROLL, R.; PAIM, S. Fate and distribution of ¹⁴C-atrazine in a tropical oxisol. *Chemosphere*, Elmsford, 1999.

- 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*, Madison, v.2, p.132-137, 1973.
- MANDELBAUM, R.T.; ALLAN, D.L.; WACKETT, L.P. Isolation and characterisation of the *Pseudomonas* spp. That mineralizes the s-triazine herbicide atrazine. *Applied and Environmental Microbiology*, Washington, v.61, n.4, p.1451-1457, 1995.
- NAKAGAWA, L.E., LUCHINI, L.C., MUSUMECI M.R.; ANDRÉA M.M. Comportamento da atrazina em solos brasileiros em condições de laboratório. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.30, n.4, p.471-476, Abr. 1995.
- PEIXOTO, M.F.S.P. Distribuição do herbicida ^{14}C -atrazina na matéria orgânica de dois solos e remobilização de seus resíduos ligados em ácidos fúlvicos. Piracicaba: USP, 1998. 80p. (Tese doutorado)
- QUEIROZ, B.P.V. Biodegradação de ^{14}C -atrazina em condições semi controladas. Piracicaba: USP, 1997. 95p. (Tese mestrado)
- ROY, W.R.; KRAPAC, I.G. Adsorption and desorption of atrazine and deethylatrazine by low organic carbon geologic materials. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 23, p.549-556, 1994.
- SEILER, A.; BRENNEISEN, P.; GREEN, D.H. Benefits and risks of plant protection products possibilities of protecting drinking water: case atrazine. *Water Supply*, Oxford, v.10, p.31-42, 1992.
- SCHIAVON, M.; BARRIUSO, E.; PORTAL, J.M.; ANDREUX, F.; BASTIDE, J.; COSTE, C.; MILLET, A. Etude du devenir de deux substances organiques utilisées dans les sols, l' atrazine et l' autre à l' etat de trace (le metsulfuron-méthyl), à l' aide de molécules marquées au ^{14}C . SRETIE/MERE, 7219. opération 237 01 87 40131. France. 1990.
- SCHROLL, R.; CAO, G.; LANGENBACH, T.; SCHEUNERT, I. "Microcosm"-a test system to determine the fate of pesticides in undisturbed soil columns. In COPIN, A.; HOUINS, G.; PUSSEMIER, L.; SALAMBIER, J.F. (eds) *Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects*. Rixensart: European Study Service, Rixensart, 1994. p.236-241.

SCHROLL, R.; LANGENBACH, T.; CAO, G.; DÖRFLER, U.; SCHNEIDER, P.; SCHEUNERT, I. Fate of (¹⁴C)-terbutylazine in soil-plant systems. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, 123-124: 377-389, 1992.

SCHEUNERT, I. Physical and physico-chemical process governing the residue behavior of pesticides in terrestrial ecosystem. In: EBING, W. (ed). *Chemistry Plant Protection*, p. 1-22, 1992.

TRIEGEL, E.K.; GUO, L. Overview of the fate of pesticides in the environment, water balance; *runoff* vs. Leaching. In: HONEYCUTT, R.C.; SCHALACKER, D.J. *Mecanisms of pesticide movement into ground water*. Boca Raton: CRC Press, 1994. p.1-13.

WINKELMANN, D.A.; KLAINÉ, S.J. Degradation and bound residue formation of atrazine in Western Tennessee soil. *Environmental Toxicology Chemistry*, v.10, p.335-345, 1991.