



Índices de Comportamento dos Herbicidas Nicosulfuron e Atrazina no Latossolo Vermelho Distrófico

Maurílio Fernandes de Oliveira¹
Camilo de Lelis Teixeira de Andrade²
Eliane Novato³
Alfredo Miranda de Goes⁴

Os herbicidas nicosulfuron e atrazina são utilizados no Brasil para o controle de plantas daninhas na cultura de milho. As informações sobre o comportamento destes produtos no ambiente tropical são reduzidas. Este trabalho descreve a sorção do nicosulfuron no Latossolo Vermelho Distrófico, em condições laboratoriais, a percolação do nicosulfuron e da atrazina no campo em lisímetro de percolação e a degradação dos dois herbicidas no campo. Os parâmetros mensurados são expressos em índices que descrevem o comportamento dos produtos. Nos estudos de sorção, utilizou-se o método de agitação constante solo+solução, testou-se a variação das concentrações (0,1 e 0,01 M) de cloreto de cálcio e do herbicida no processo sortivo em Latossolo com e sem calagem. As concentrações testadas de nicosulfuron foram de 0,00; 0,18; 0,36;

0,54; 0,72; 0,90 mg L⁻¹ e quantificação por cromatografia líquida (CL). A percolação de 0,167 g L⁻¹ (ou 25 g) de nicosulfuron e 8,667 g L⁻¹ (ou 1.500 g) de atrazina aplicados no milho no lisímetro foi quantificada por CL-MS-MS (com espectrometria triplo quadrupolo) durante 3 meses. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para a atrazina foram 0,15 ng L⁻¹ e 0,50 ng L⁻¹, respectivamente, e para o nicosulfuron foram 0,68 ng L⁻¹ e 2,26 ng L⁻¹, respectivamente. A percolação no lisímetro foi avaliada coletando-se amostras diárias até 93 dias após aplicação. O herbicida nicosulfuron apresentou baixa sorção no solo. A calagem do solo reduziu a retenção do nicosulfuron pelo solo, indicando que o herbicida apresenta sua sorção dependente do pH. O nicosulfuron ocorreu em concentrações muito baixas (0,60 ng L⁻¹) no percolado aos 40 dias após a sua aplicação. A concentração da

¹Eng.-Agrôn., DSc Sistema de Produção e Ambiente, Pesquisador da Embrapa Milho e Sorgo, Cx. P. 151, CEP 35701-970 Sete Lagoas, MG, maurilio.oliveira@embrapa.br

²Eng.-Agrôn., Ph.D. em Irrigação e Drenagem, Pesquisador da Embrapa Milho e Sorgo, Cx. P. 151, CEP 35701-970 Sete Lagoas, MG, camilo.andrade@embrapa.br

³Farmacêutica Bioquímica, DSc, em Microbiologia e Imunologia, Profª. de Imunologia do Departamento de Bioquímica e Imunologia do ICB, UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais, Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627, Campus UFMG, Belo Horizonte, MG, CEP 31270-901, elianenovato@ufmg.br

⁴Farmacêutico Bioquímico, DSc., em Imunologia, Prof. Titular do Departamento de Bioquímica e Imunologia do ICB, UFMG, Universidade Federal de Minas Gerais, Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627, Campus UFMG, CEP 31270-901, Belo Horizonte, MG, alfredomgoes@ufmg.br

atrazina no percolado foi baixa (1 ng L⁻¹), mas presente em grande número de amostras. O desaparecimento dos herbicidas no solo foi rápido indicando degradação. Aos 93 dias após a aplicação, a concentração da atrazina foi próxima de 12% da concentração encontrada no dia da sua aplicação, nos 3 lisímetros. Para o nicosulfuron, os valores ficaram abaixo do limite de quantificação para 2 lisímetros. No terceiro lisímetro, a taxa de degradação foi próxima a 12%.

Comportamento do Nicosulfuron e da Atrazina no Solo

O herbicida nicosulfuron é largamente utilizado para o controle de plantas daninhas na cultura do milho no Brasil (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011), e o conhecimento sobre o seu comportamento em solos tropicais permite melhor compreensão para o uso, minimizando o seu impacto no ambiente.

Um dos parâmetros essenciais para se medir a retenção de uma molécula no solo é o coeficiente de adsorção descrito por Freundlich (GREEN; KARICHKHOFF, 1990). A isoterma de Freundlich descreve a relação entre as concentrações adsorvidas em relação às concentrações obtidas em solução: $X = K_f \times C^n$, onde X é a quantidade adsorvida (mg kg⁻¹), K_f e n são constantes para cada sistema solo: solução e C é a concentração de equilíbrio (mg L⁻¹). Utiliza-se regressão não linear para ajustar a equação de Freundlich para o cálculo dos parâmetros K_f e n . O valor de K_f diz respeito à afinidade da molécula com o solo, ou seja, a força de adsorção do agroquímico pelo solo. O valor de n , comumente referido como $1/n$ representa a linearidade do modelo. A constante de sorção normalizada para o carbono orgânico (K_{oc}) é calculada utilizando-se K_f na expressão:

$$K_{oc} = (K_f/C_o) \times 100$$

O K_{oc} reflete a tendência de adsorção do herbicida pelo percentual do carbono orgânico (C_o) do solo. Quanto mais hidrofóbica uma molécula, maior sua tendência de partição da água para a fase orgânica.

Em geral, a retenção de moléculas orgânicas pelo solo apresenta correlação positiva com os teores de carbono orgânico e argila. Altos valores de K_f indicam maior afinidade do produto com o solo, conseqüentemente, potencial para maior persistência. Em muitos casos, há correlação também com o maior potencial de contaminação de águas subterrâneas após longo tempo da utilização.

Assim como as outras sulfonilureias, nicosulfuron [2-(4,6-dimetoxi-2-pirimidinil)amino carbonila amino sulfonil-*n*,*n*-dimetil-3-pyridinecarboxamide] é ácido fraco ($pK_a=4,3$). A solubilidade do nicosulfuron em água aumenta com o aumento do pH (0,36 g L⁻¹ em pH 5,0; 39,2 g L⁻¹ em pH 8,8) (AHRENS, 1994). O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) é baixo (0,44 em pH 5; 0,0068 em pH 9), sugerindo baixa afinidade do nicosulfuron com a matéria orgânica do solo em valores de pH comumente encontrados nos solos agricultáveis. A hidrólise do nicosulfuron também recebe interferência do pH e da temperatura (SABADIE, 2002; SARMAH; SABADIE, 2002; BENZI et al., 2011).

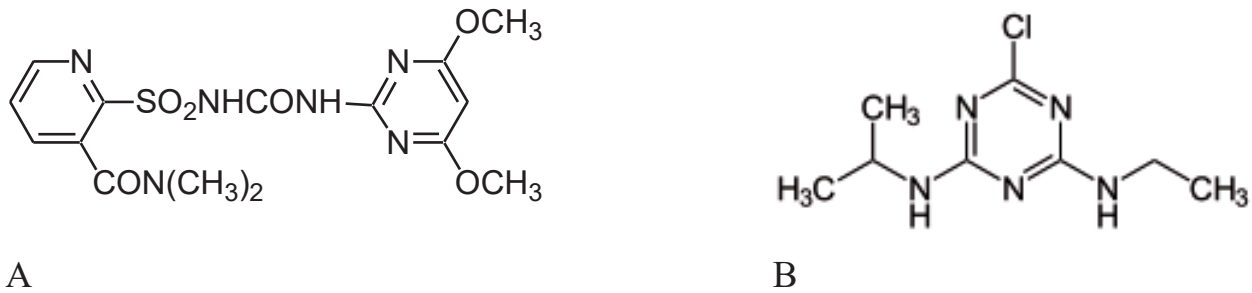


Figura 1. Estrutura química do nicosulfuron (A) e da atrazina (B).

A retenção de molécula de herbicidas no solo tem sido medida pelos processos de sorção e dessorção (GREEN; KARICHKHOFF, 1990). O valor de pH no qual 50% das moléculas do pesticida encontram-se na forma molecular e 50% na forma ionizada é definido como a constante de ionização do ácido descrito pela constante pK_a . Para o nicosulfuron, a sorção depende da sua afinidade com o solo na forma neutra, predominante quando o pH da solução do solo for menor que o pK_a , e forma aniônica, dominante quando o pH da solução do solo for maior que o pK_a . A forma neutra dos produtos pode ser sorvida pela matéria orgânica e pelos minerais de argila, enquanto a forma aniônica pode ser sorvida pelos grupos hidroxilas protonados dos óxidos de ferro e alumínio. O aumento de pH da solução do solo, acima do pK_a do herbicida, acarreta redução na proporção do herbicida na forma neutra, o qual causa redução na sorção pela matéria orgânica, diminuindo o número de sítios carregados positivamente com decréscimo na sorção do nicosulfuron aniônico. Por isso, a sorção do herbicida poderá diminuir com o aumento do pH da solução do solo, aumentando o seu potencial de lixiviação em solos cujo pH se aproxima da neutralidade. Na faixa de pH mais comum dos solos tropicais agricultáveis (5,0 a 6,5), o herbicida apresenta-se predominantemente como um ânion, o que facilita a sua sorção pelo solo. Por outro lado, a aplicação de calcário pode acarretar maior disponibilidade do produto em solução por causa da repulsão entre as moléculas e os colóides

do solo, ambos carregados negativamente (HYUN; LEE, 2004). Oliveira (1998) verificou a correlação entre o valor de pH da solução do solo e a retenção do herbicida flazasulfuron, do grupo das sulfonilureias em solos tropicais. Como a sorção afeta a mobilidade e a degradação e, conseqüentemente, o potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas, informações sobre sorção/dessorção do nicosulfuron contribuem para melhor entendimento do seu destino no ambiente.

A retenção do nicosulfuron em diferentes Latossolos foi estudada por autores diversos (OLIVEIRA JÚNIOR et al., 2001; GONZALEZ; UKRAINCZYK, 1996; SARMAH; SABADIE, 2002), mas o efeito da calagem do solo afetando sua retenção ainda demanda informações, visando compreender a magnitude do efeito da variação do pH na interação do herbicida com as partículas do solo.

A velocidade de degradação das sulfonilureias é dependente de vários fatores, como a temperatura, o pH, a umidade e atividade biológica dos solos (SARMAH; SABADIE, 2002). O caminho mais importante de degradação dos herbicidas deste grupo no solo são a hidrólise química e a degradação microbiológica, enquanto outros processos de dissipação como volatilização e fotólise são relativamente insignificantes (BENZI et al., 2011). Valores de meia-vida das sulfonilureias no campo estão em torno de 1 a 8 semanas

em alguns casos. A hidrólise química é dependente do pH e da temperatura e, em muitos casos, a degradação é mais rápida em condições ácidas do que em condições neutras ou fracamente básicas, e sob altas temperaturas (SABADIE, 2002; BERTRAND et al., 2003; SMITH; AUBIN, 2003; GONZALEZ; UKRAINCZYK, 1996). Trabalhos citados por Oliveira (1998) descrevem boa correlação entre o pH da solução do solo e a meia-vida dos herbicidas sulfonilureias. Os autores descrevem que muitos herbicidas deste grupo são degradados principalmente via microbiológica, embora a hidrólise química também seja importante para gerar muitos dos produtos de degradação.

A atual legislação brasileira de potabilidade de água, Portaria MS nº 518/2004, regulamenta 54 substâncias químicas que representam riscos à saúde humana, dentre as quais 22 são agrotóxicos (FERNANDES NETO; SARCINELLI, 2009). Do total de agrotóxicos com valor limite, não há especificação de valor máximo permitido para o herbicida nicosulfuron. Por outro lado, o valor máximo permitido para a atrazina (6-chloro-N2-ethyl-N4-isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine), segundo a Portaria 518, é de 2 ng mL⁻¹ para água potável. Não há descrição de valores limites para outras fontes de água, como rios e lagos. Diante do exposto sobre o comportamento do nicosulfuron, demanda-se a produção de resultados experimentais em ecossistemas tropicais visando mensurar possíveis impactos.

Para atender esta demanda, a retenção do nicosulfuron foi quantificada em amostras de solo com carga pH dependente, obtidas em duas profundidades do perfil do solo, antes e após calagem. A percolação do herbicida nicosulfuron foi monitorada conjuntamente com a atrazina em condições de campo, sob lisímetro de percolação.

Descrição dos Ensaio Sorção, Percolação e Degradação

Amostras de solo foram coletadas em área experimental cultivada em sistema de plantio direto, no Latossolo Vermelho distrófico, situada na Embrapa Milho e Sorgo, Sete Lagoas-MG. As amostras coletadas nas profundidades de 0-20 e de 20-40 cm foram passadas em peneira de 0,25 mm e secas ao ar. Parte do solo recebeu calcário na dosagem de 2,0 t ha⁻¹, deixando-se a umidade em 80% da capacidade de campo por aproximadamente 30 dias, quando se mediu o pH. Para se medir o valor do pH, utilizou-se a relação solo:água (1:2).

A quantificação da retenção do nicosulfuron foi realizada por meio da fortificação das amostras de solo com solução do herbicida, em concentrações crescentes de 0,0 a 0,9 mg L⁻¹, para as coletas nas duas profundidades, incluindo com e sem calagem do solo. Utilizou-se a concentração padrão de 0,01 M de CaCl₂ para o preparo das soluções de fortificação conhecidas do herbicida. Adicionalmente, avaliou-se experimentalmente a solução de CaCl₂ 0,1 e 0,01 M, para as amostras de solo de ambas as profundidades, para mensurar o efeito da concentração na retenção do herbicida.

Os ensaios de sorção foram realizados utilizando-se metodologia de agitação constante solo+solução conforme Green e Karickhoff (1990). Para tanto, utilizou-se relação solo:solução 1:2 e tempo de agitação de 18 horas. Os experimentos foram realizados em condições de laboratório a 22 °C. Em tubo plástico, foram adicionados a 5 g de solo volumes crescentes de solução padrão de nicosulfuron (0,90 mg L⁻¹) em metanol e de solução de CaCl₂ para se obter 10 mL nas concentrações (0; 0,18; 0,36; 0,54; 0,72; 0,90 mg L⁻¹). Os valores de concentração de nicosulfuron foram escolhidos em função da dosagem comercial de recomendação

do herbicida que varia entre 50 a 60 g ia ha⁻¹ (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011). Paralelamente, os tubos sem solo receberam todos os níveis da concentração do herbicida em solução de cloreto de cálcio, assim como tubos com solo receberam apenas solução contendo cloreto de cálcio (sem herbicida). Todas as análises de fortificação e quantificação do herbicida foram realizadas em duplicata nos diferentes experimentos. Os tubos foram agitados por 18 horas, sendo que, após a agitação, foram centrifugados por 20 minutos a 4.000 rotações por minuto (rpm). A fase líquida resultante da centrifugação foi filtrada por malha de 0,45 µm. Uma alíquota de 2 mL foi retirada para quantificação no cromatógrafo líquido.

A partir da concentração de equilíbrio (C_e mg L⁻¹) calculou-se a quantidade do produto sorvida (C_s mg kg⁻¹). Quando o herbicida não foi detectado na fase aquosa em equilíbrio, referente à concentração inicial fortificada, considerou-se que o nicosulfuron foi retido pela amostra. Ambos os valores foram utilizados para ajustar as isotermas de Freundlich, utilizando-se a equação: $C_s = K_f \times C_e^n$. Em que K_f é o coeficiente de sorção em mg¹⁻ⁿ Lⁿ kg⁻¹ e $1/n$ é o índice da intensidade da sorção, que indica o grau de linearidade da isoterma. As variações nos valores da constante da isoterma de Freundlich foram analisadas em função dos tratamentos e das propriedades do solo.

As análises de quantificação do herbicida nos experimentos descritos acima foram realizadas utilizando-se cromatografia líquida com o método do padrão externo. As condições analíticas do cromatógrafo foram: coluna C-18, fase móvel metanol:água 60:40 pH 2,5, temperatura do forno 40 °C, detector de UV-visível em 239 nm, fluxo 1 mL min⁻¹.

A percolação do nicosulfuron foi avaliada em lisímetros de drenagem na área de produção da Embrapa Milho e Sorgo, em Sete Lagoas-MG. O milho foi plantado na

área dos lisímetros dia 26/04/2010 e recebeu irrigações por aspersão convencional fixa. No dia 21/05/2010, ainda dentro do período de interferência das plantas daninhas na cultura do milho, realizou-se a aplicação de 3 L ha⁻¹ de herbicida formulado contendo atrazina (1.500 g ingrediente ativo de atrazina por hectare) e 0,5 L ha⁻¹ de formulação contendo nicosulfuron (25 g de ingrediente ativo de nicosulfuron por hectare) sobre o milho. A aplicação foi tratorizada na vazão de 200 L ha⁻¹, sequencial. Antes da aplicação dos produtos, foi realizada coleta de amostras de água percolada (750 mL) e solo (0-15; 15-30 cm; 30-45 cm; 45-60 cm; 60-75 cm; 75-90 cm; 90-105 cm; 105-120 cm) objetivando confirmar a ausência dos produtos. Imediatamente após a aplicação dos produtos, realizou-se a coleta de amostras de água percolada (750 mL) e solo (na profundidade de 0-5 cm) em três lisímetros (identificados como 1, 3 e 9). Amostras de água percolada e de solo nos três lisímetros continuaram durante o desenvolvimento da cultura do milho. A quantidade remanescente dos herbicidas no solo após aplicação foi quantificada ao longo do tempo. As amostras ocorreram em: 21/05; 07/06, 14/06; 05/07 e 23/08. O desaparecimento dos herbicidas no solo foi utilizado para indicar a degradação dos produtos.

A coleta das amostras de água percolada iniciou-se em 24/05, acontecendo até 26/08, acrescida do dia 02/12. As amostras de solo e água foram armazenadas imediatamente após a coleta até a quantificação em freezer (-4 °C). A quantificação dos herbicidas nas amostras de água e de solo foi realizada por cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas triplo quadrupolo. O preparo das amostras de água foi realizado adicionando-se 0,1% de ácido acético ao percolado (de 300 a 750 mL) seguido de agitação. Subsequentemente, foi realizada a pré-concentração em sistema de extração de fase sólida em cartucho C-18 Sep-Pak na velocidade de 6 mL min⁻¹. Os cartuchos foram

lavados com água a pH 4 e deixados secar sob vácuo. A eluição dos cartuchos foi realizada com 4 mL metanol a 2 mL min⁻¹, sendo o eluato seco com nitrogênio. A quantificação ocorreu após ressuspensão do eluato com 1 mL de metanol. A extração dos herbicidas atrazina e nicosulfuron das amostras do solo foi realizada segundo metodologia descrita por Morais (2009). As condições de quantificação dos produtos no espectrômetro de massas foram: coluna C-18, fase móvel gradiente de acetonitrila e ácido acético 0,1% para 9 minutos. Os produtos foram quantificados monitorando-se a transição (m/z) íon precursor e íon produto que foram para a atrazina m/z 216,6 e 104,22, 146,18, 174,07, respectivamente. Para o nicosulfuron, a transição íon precursor m/z foi 411,03 e 106,3 e 182,1 íons produto. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram para a atrazina 0,15 ng L⁻¹ e 0,50 ng L⁻¹, respectivamente, e para o nicosulfuron 0,68 ng L⁻¹ e 2,26 ng L⁻¹, respectivamente.

Resultados da Sorção Nicosulfuron

Os valores dos parâmetros químicos e físicos do solo utilizado no experimento de sorção encontram-se na Tabela 1. O valor de capacidade de troca catiônica da

amostra da profundidade de 20-40 cm foi, aproximadamente, 50% maior que o da amostra da camada superficial.

O valor de pH do solo que recebeu calcário na profundidade de 0-20 cm foi de 7,40 e na profundidade de 20-40 cm foi de 7,22. Assim como para as amostras que não receberam calagem, o valor de pH da amostra de 20-40 cm foi inferior ao da camada de 0-20 cm. O valor de H+Al na camada de 20-40 cm é 31,3 % superior ao da camada de 0-20 cm (Tabela 1).

Os valores de K_f e de K_{oc} das amostras de solo encontram-se na Tabela 2. Os valores de K_f obtidos para estas amostras são similares, independentemente da profundidade e da concentração de cloreto de cálcio. Estes valores assemelham-se aos descritos por Gonzalez e Ukrainczyk (1996) para Latossolos com propriedades químicas e físicas similares às das amostras deste estudo. As amostras que não receberam calagem apresentaram valores de K_f de 1,42 e 1,56 superiores aos das outras amostras. Isto pode ser atribuído aos menores valores de pH. Contrariamente, Regitano e Koskinen (2008) descrevem valores de K_f de 0,73 e 0,42 para dois Latossolos, ambos com valores de pH do solo (pH = 5,5 e 5,6) menores do que os descritos neste estudo, porém com reduzidos valores de matéria orgânica.

Tabela 1. Valores dos atributos químicos e físicos das amostras de solo (Latossolo Vermelho distrófico) coletadas de 0-20 e de 20-40 cm.

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

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

Os valores obtidos de K_{oc} estão abaixo dos descritos por Gonzalez e Ukrainczyk (1996) e acima dos descritos por Oliveira Júnior et al. (2001). A baixa variação entre os valores de K_{oc} para os grupos de solos (com e sem calagem) está relacionada com a menor influência do carbono orgânico na retenção do herbicida no solo. Após calagem do solo, observa-se a redução dos valores de K_{oc} indicando menor efeito da hidrofobicidade por causa da ionização tanto das moléculas do herbicida quanto dos sítios de carga da matéria orgânica.

com carga residual negativa, acarretando a repulsão e a redução da interação do herbicida com o solo. A interação entre o herbicida e o solo sem calagem pode ser explicada em razão de a maior parte das moléculas do herbicida permanecer na forma molecular ou neutra, promovendo maior interação com as partículas do solo, especialmente com o carbono orgânico, que também se apresenta na forma molecular. Nesta situação, a interação hidrofóbica, mais especificamente por pontes de hidrogênio, pode ocorrer entre o herbicida, tanto com o carbono orgânico quanto com a superfície das partículas de

Tabela 2. Valores de K_f e K_{oc} para o herbicida nicosulfuron nas concentrações de 0,01 e 0,1 M de $CaCl_2$, obtidos em solo com e sem calagem.

	Sem Calagem		Com calagem			
	0,1 M		0,01 M		0,1 M	
	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm
K_f	1,42	1,56	0,88	1,07	0,80	0,85
K_{oc}	71,8	85,6	44,22	58,75	40,2	46,67

Pelos valores de K_f descritos observa-se que a calagem promoveu redução da retenção do herbicida no solo, independentemente da concentração de $CaCl_2$. A calagem promove a liberação dos prótons dos sítios adsorptivos quando da troca pelo cálcio durante a incubação. Esses prótons reagem na solução durante a incubação do solo, promovendo o aumento do seu pH. Com isso, no experimento de sorção, o efeito do aumento da concentração de cálcio (força iônica) na redução do pH torna-se mínimo ou inexistente, não havendo influência da força iônica na redução do pH, conseqüentemente, na sorção do herbicida. Por outro lado, no solo sem calagem os valores de K_f foram superiores aos obtidos com o solo após calagem, como conseqüência do baixo valor de pH. Em maiores valores de pH tanto as moléculas do herbicida e quanto os colóides do solo encontram-se na forma iônica,

argila, conforme descrito por Oliveira Júnior et al. (2001) e Oliveira et al. (2004) para sorção do herbicida ácido fraco imazaquin em Latossolo. Oliveira Júnior et al. (2001), estudando o efeito das propriedades de vários solos brasileiros na retenção do nicosulfuron, obtiveram valores de K_d variando de 0,14-1,38 $L\ kg^{-1}$, valores estes abaixo dos descritos por Gonzalez e Ukrainczyk (1996) para Latossolos. Em estudo mais recente, Morais (2009) descreveu que o nicosulfuron apresentou valor de K_f de 2,32 $mL\ g^{-1}$ em solo brasileiro também com baixa acidez e baixo teor de matéria orgânica.

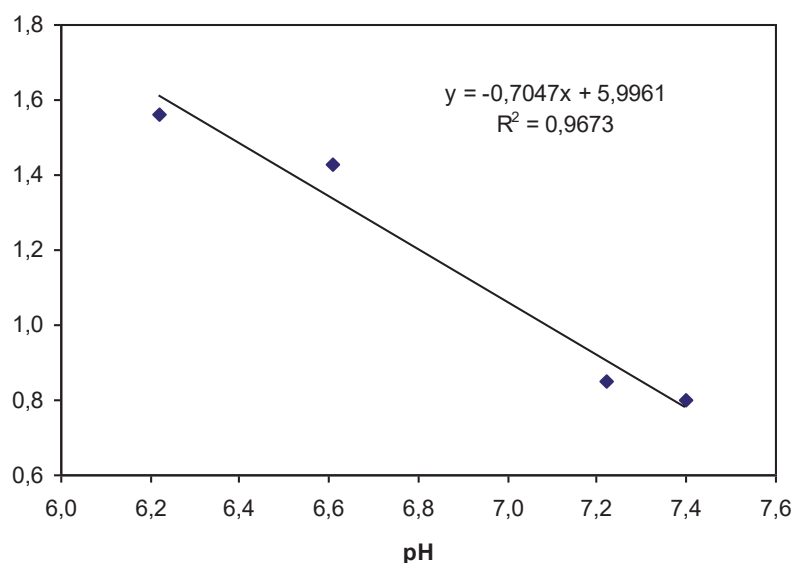


Figura 2. Valores de K_f para o nicosulfuron em função dos valores de pH da solução do solo, obtidos com as amostras de Latossolo em solução de 0,1 M CaCl_2 em Sete Lagoas, 2010.

Na Figura 2, os valores de pH da solução e a sorção do nicosulfuron em amostras de solo na solução de 0,1 M CaCl_2 descreveram relação linear. Observa-se que o aumento em 1,2 unidades do pH do solo reduziu em 50% os valores de K_f . Diversos autores (GONZALEZ; UKRAINCZYK, 1996; SMITH, 1995; OLIVEIRA JÚNIOR et al., 2001; SABADIE, 2002; SARMAH; SABADIE, 2002) descrevem decréscimo na retenção do nicosulfuron com o aumento do pH do solo.

Resultados da Percolação dos Herbicidas

Os volumes de precipitação e irrigação ocorridos no milho plantado nos lisímetros encontram-se na Figura 3. A precipitação diária no período inicial de crescimento da cultura foi baixa ou nula. A irrigação foi necessária para atender a demanda do milho praticamente durante todo o ciclo. O último evento de irrigação na área ocorreu em meados de setembro.

Os dados descritos nas Figuras 3 e 4 não mostram correlação entre os picos de lixiviação de atrazina e as lâminas de irrigação

ou de chuva. Isto pode ser devido à condição inicial de solo não saturado. Por outro lado, no dia 9 de junho, solo com condição de umidade maior, a aplicação de lâmina de irrigação converteu-se numa maior lixiviação.

A concentração de atrazina ultrapassou o limite máximo permitido pela legislação brasileira (que é de 2 ng mL^{-1}) no dia 9 de junho de 2010 apenas no lisímetro 9. Para esta mesma data, no lisímetro 3, o valor da concentração de atrazina foi de 1 ng mL^{-1} . No lisímetro 1, o valor da concentração de atrazina foi próximo de zero (Figura 4). Apesar da uniformidade do solo e do manejo na área dos lisímetros, tem-se observado diferenças nas propriedades físico-químicas e hidráulicas entre os lisímetros. Observa-se que, apesar de reduzida, a concentração de atrazina esteve presente em grande parte das amostras do percolado e em valores superiores ao limite de detecção, sendo esta três vezes acima do limite de quantificação do método ($0,50 \text{ ng L}^{-1}$).

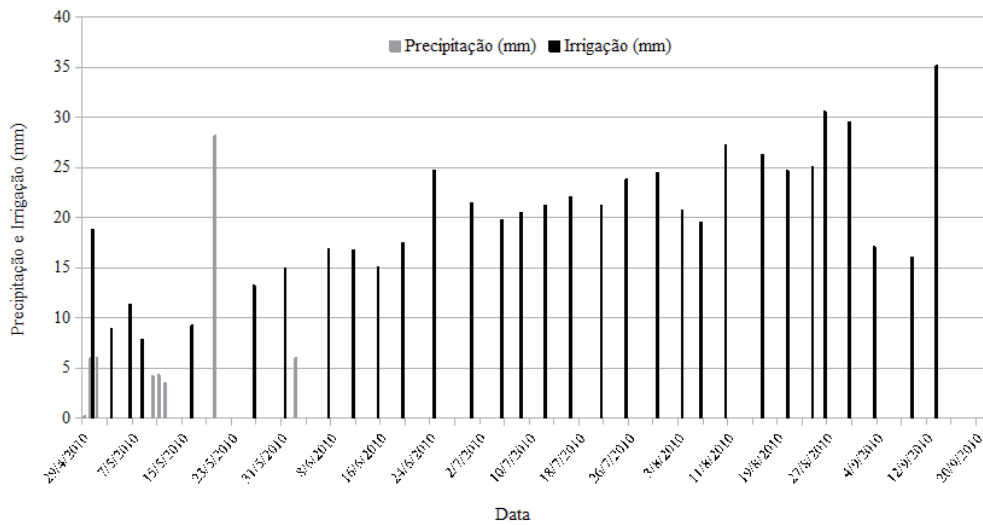


Figura 3. Valores de precipitação e irrigação (mm) ocorridos na cultura do milho no período experimental em Sete Lagoas, 2010.

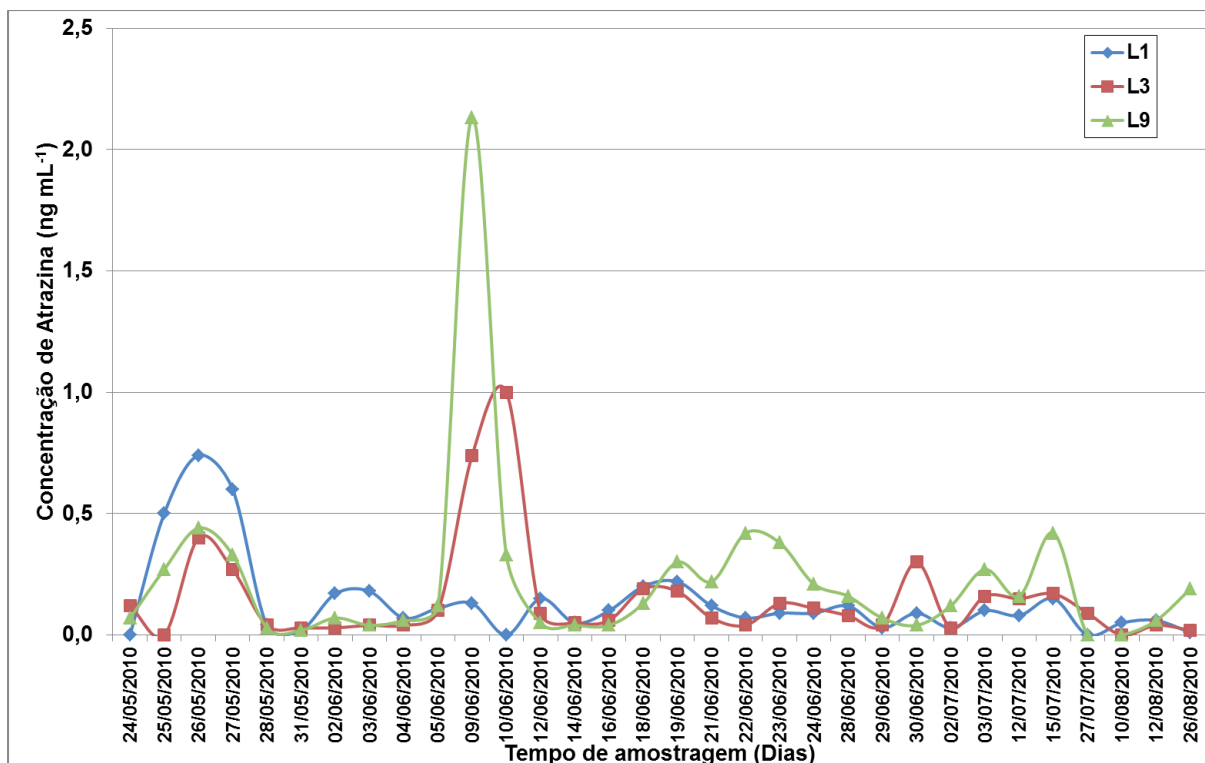


Figura 4. Valores de concentração de atrazina (ng mL⁻¹) encontrados na água percolada nos lisímetros (L) 1, 3 e 9, durante o período experimental de cultivo de milho em Sete Lagoas, 2010.

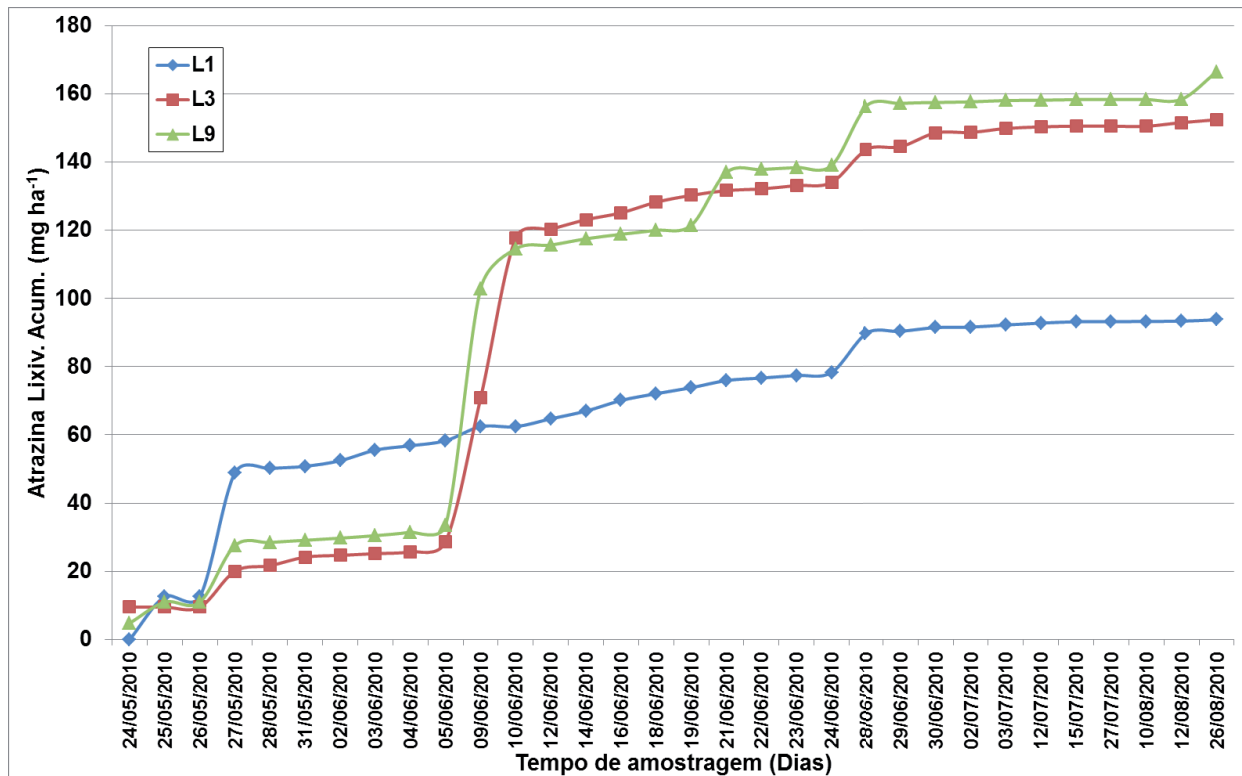


Figura 5. Valores de atrazina lixiviada acumulada nos lisímetros (L) 1, 3 e 9 (mg ha^{-1}) durante o período experimental de cultivo de milho em Sete Lagoas, 2010.

Na Figura 5, observa-se que nos lisímetros 3 e 9 a atrazina lixiviada foi superior ao lisímetro 1. Os volumes percolados nos três lisímetros foram similares, sendo que no lisímetro 3 ocorreu percolação de 20 mm a mais de água no período comparado com outros dois lisímetros (1 e 9). Do exposto acima, considera-se que houve um atraso na movimentação de atrazina nos lisímetros 3 e 9 em relação ao lisímetro 1, pois o pico de concentração no lisímetro 1 ocorreu próximo de 27/05. Para os lisímetros 3 e 9, o pico máximo de concentração de atrazina no percolado ocorreu em 09/06. A atrazina lixiviada acumulada no período experimental nos lisímetros 3 e 9 foi maior que no lisímetro 1. No geral, os dados de concentração de atrazina no perfil do solo no lisímetro 1 são ligeiramente superiores aos encontrados na mesma camada de solo nos lisímetros 3 e 9 (Tabela 3). O pico de lixiviação de atrazina no dia 9 de junho pode ser decorrente da lâmina de 17 mm de irrigação aplicada anteriormente. Esta lâmina percolada por fluxo preferencial

através de poros contínuos comuns em lisímetros.

Contrariamente à atrazina, o nicosulfuron foi detectado apenas em algumas amostras coletadas no final do mês de junho e início de julho de 2010 (Figura 6). O maior valor de concentração de nicosulfuron no percolado ocorreu em 30 de junho e foi de $0,06 \text{ mg mL}^{-1}$. Esse valor está abaixo do limite de quantificação, porém, próximo do limite de detecção deste método para o nicosulfuron ($0,68 \text{ ng mL}^{-1}$).

Os valores de pH do solo reduziram com a profundidade de amostragem (Tabela 4). A partir desses dados, pode-se inferir que os baixos valores de pH contribuíram para a redução da concentração do produto no percolado tanto em decorrência de maior retenção do herbicida nas camadas mais profundas quanto por possível hidrólise do herbicida nos reduzidos valores de pH em profundidade.

Tabela 3. Valores de concentração de atrazina e nicosulfuron no solo coletados na camada superficial em diferentes épocas em 3 lisímetros.

Mês	DAA ¹	Profundidade (cm)	Atrazina (ng g ⁻¹ solo)			Nicosulfuron (ng g ⁻¹ solo)		
			L1	L3	L9	L1	L3	L9
Maio	1	0-5	65,39	141,86	9,08	0,04	0,24	0,04
Junho	17	0-20	23,49	2,98	14,58	0,06	0,07	0,08
Junho	24	0-20	48,47	10,52	1,80	0,06	0,11	0,05
Julho	45	0-20	1,35	1,75	4,59	0,04	0,05	0,06
Agosto	93	0-20	7,62	1,60	1,27	0,04	0,03	0,03

¹DAA – dias após aplicação

Tabela 4. Valores dos parâmetros químicos, físicos e hidráulicos do Latossolo Vermelho na área dos lisímetros.

Profundidade (cm)	pH água	CO (%)	CTC (cmol _c dm ⁻³)	Argila (%)	Silte (%)	Ds (g cm ⁻³)	Porosidade total (m ³ m ⁻³)	CHS (cm h ⁻¹)
0-5	6,7	2,18	9,60	63	19	1,05	0,568	5,23
5-10	6,7	2,10	9,55	63	22	1,02	0,577	9,77
10-30	6,3	1,90	9,35	68	20	1,07	0,561	7,86
30-50	5,8	1,68	8,19	71	13	0,96	0,599	6,45
50-70	5,0	1,62	8,11	72	13	0,93	0,611	23,02
70-90	5,0	1,45	8,22	72	14	0,89	0,627	37,19
90-110	5,0	1,41	7,77	72	14	0,87	0,631	37,30

CO - carbono orgânico; CTC - capacidade de troca catiônica; Ds - densidade do solo; CHS - condutividade hidráulica saturada.

Em condições de pH de solo em campo (pH 5,5 a 6,0), o valor de solubilidade do nicosulfuron é cerca de 10 vezes maior que o da atrazina. A maior solubilidade do nicosulfuron em água e o seu valor de coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) de 1,46 (para a atrazina o $K_{ow} = 2,34$) caracteriza-o com alto potencial de percolação, fato não observado neste estudo. O solo do lisímetro vem sendo cultivado em sistema de semeadura direta com rotação de culturas. Além de maior retenção dos herbicidas pela matéria orgânica e menores valores de pH em profundidade, podem ter ocorrido processos

de sorção/dessorção de ambas as moléculas no perfil, acarretando retardamento na percolação (KATAGI, 2013).

Os resultados indicam que o herbicida nicosulfuron, conforme descrito por Gonzalez e Ukrainczyk (1999), apresenta potencial de percolação no solo, em estudos conduzidos em colunas. O nicosulfuron mostrou-se altamente móvel em experimentos conduzidos com colunas com vários tipos de solos (HEALTH CANADA PEST MANAGEMENT REGULATORY AGENCY, 2008). Nos ensaios conduzidos em lisímetros observou-se que

houve reduzida mobilidade até 50 cm de profundidade. Os autores deste estudo no Canadá atribuíram a reduzida mobilidade em condições de campo às transformações do nicosulfuron ao longo do movimento descendente no perfil do solo. Estes autores ainda afirmam que a gradual incorporação do nicosulfuron nas camadas dos minerais do solo estudado contribuiu para a sua imobilidade.

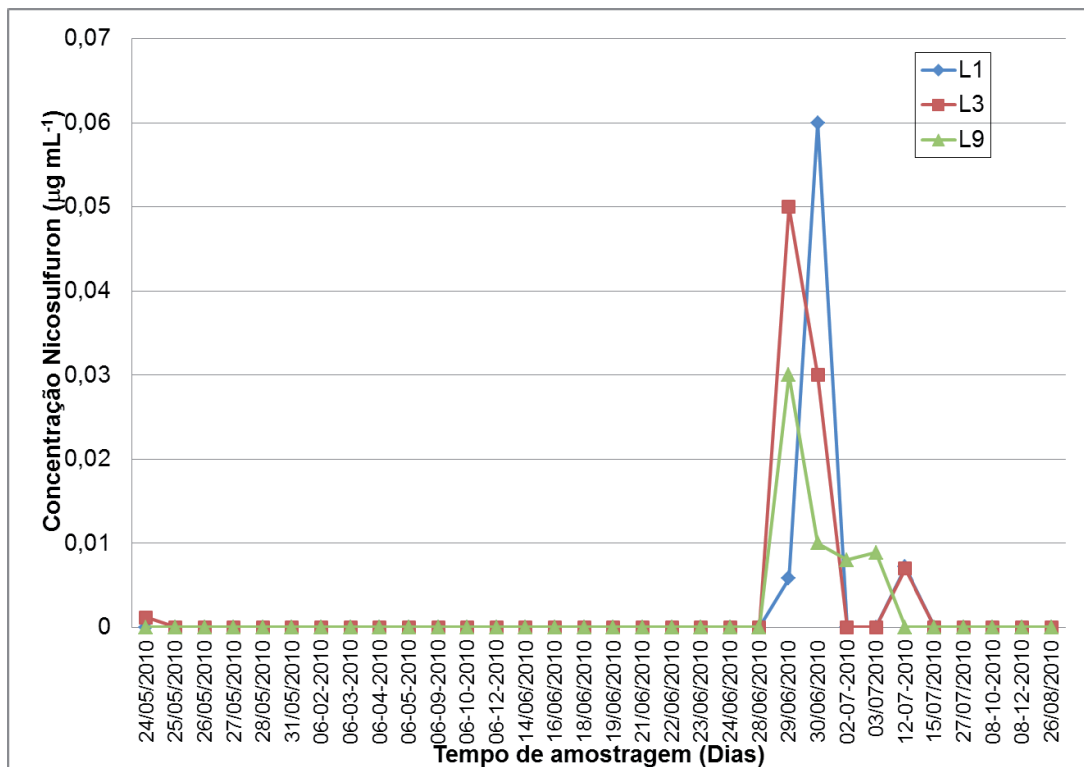


Figura 6. Valores de concentração de nicosulfuron (mg mL^{-1}) obtidos na água percolada nos lisímetros (L) 1, 3 e 9 durante o período experimental.

Os valores de concentração de atrazina em todas as amostras do percolado são maiores que os valores descritos para o nicosulfuron. A reduzida dosagem de aplicação do nicosulfuron explica a reduzida concentração deste herbicida no percolado. Aliado a isto, os processos de hidrólise e de degradação, comuns para este herbicida, podem explicar os baixos valores de nicosulfuron.

Resultados da Degradação dos Herbicidas no Solo

A concentração da atrazina no solo foi superior à do nicosulfuron em todas as épocas e em todos os lisímetros (Tabela 3). A concentração de atrazina no solo no último dia de amostragem (93 dias após aplicação) foi em torno de 12% do valor da concentração encontrada na primeira amostragem. Para o nicosulfuron, a redução da concentração foi observada no lisímetro 3. Nos outros lisímetros, as concentrações no solo foram semelhantes. Wu et al. (2010) descrevem uma

taxa de dissipação de 90% ao longo de 21 dias para o nicosulfuron.

A baixa dosagem de aplicação do herbicida explica os reduzidos valores de concentração do produto no percolado e no solo.

Gustafson (1989) desenvolveu o modelo que determina o índice de risco de um composto orgânico atingir o lençol freático, relacionando o coeficiente de partição carbono orgânico-água (K_{oc}) com a meia-vida no solo ($T_{1/2}$) - GUS: $\log T_{1/2} \times (4 - \log K_{oc})$, em que GUS = escore de contaminação do lençol freático; $T_{1/2}$ = meia-vida no solo; e K_{oc} = coeficiente de partição carbono orgânico-água. Moléculas orgânicas com GUS abaixo de 1,8 não apresentam riscos de contaminação ao lençol freático, e acima de 2,8 apresentam potencial maior.

Os valores de índice do modelo de GUS para nicosulfuron nas amostras de solo considerando meia-vida de 13,8 dias (obtido a partir dos dados lisímetro 3) estão descritos na Tabela 5.

A calagem do solo reduziu a afinidade do nicosulfuron, indicando que a retenção do produto apresenta dependência com o pH do solo.

O nicosulfuron foi encontrado em concentrações muito baixas, 60 ng mL⁻¹ no percolado, 40 dias após a sua aplicação.

A atrazina foi encontrada frequentemente em amostras do percolado, porém com concentrações inferiores ao limite para água potável. Em apenas uma amostragem foi detectada concentração de atrazina no percolado de 2 ng L⁻¹.

Aos 93 dias após a aplicação dos herbicidas, a concentração do nicosulfuron e da atrazina foi de 12%. A meia-vida na camada de 0 a 20 cm foi de 13,8 dias para o nicosulfuron e de 33 dias para a atrazina.

Tabela 5. Valores do índice de GUS para nicosulfuron nas amostras de solo.

	Sem calagem		Com calagem			
	0,01 M		0,01 M		0,1 M	
	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm	0-20 cm	20-40 cm
GUS	2,44	2,35	2,68	2,54	2,73	2,65

Observa-se que para todas as amostras de solo o índice de GUS encontra-se entre 1,8 e 2,8, indicando potencialidade de lixiviação do nicosulfuron. No entanto, foram detectados baixos valores de concentração deste herbicida na água percolada.

Conclusões

O herbicida nicosulfuron apresentou baixa retenção pelo solo.

Agradecimentos

Aos bolsistas Camila Dias Ferreira e Marcos Evangelista Lopes, ao laboratorista Carlos Henrique Pires, ao analista Fabiano Okumura, ao pesquisador Paulo Eduardo de Aquino Ribeiro. À instituição Embrapa, por ceder os laboratórios e o pessoal de apoio. Ao apoio financeiro da Fapemig, por meio dos convênios CAG APQ-04298-07 e CEX 214/09, e do CNPq, no processo # 578486/2008-3. À

empresa ISKBiosciences, por doar o produto nicosulfuron puro.

Referências

- AHRENS, W. H. (Ed.). **Herbicide handbook**. 7. ed. Champaign: Weed Science Society of America, 1994. 352 p.
- BENZI, M.; ROBOTTI, E.; GIANOTTI, V. HPLC-DAD-MSn to investigate the photodegradation pathway of nicosulfuron in aqueous solution. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 399, n. 4, p. 1705-1714, 2011.
- BERTRAND, C.; WITCZAK-LEGRAND, A.; SABADIE, J.; COOPER, J. F. Flazasulfuron alcoholysis, chemical hydrolysis, and degradation on various minerals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 51, n. 26, p. 7717-7721, 2003.
- FERNANDES NETO, M. de L.; SARCINELLI, P. de N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, p. 69-78, 2009.
- GONZALEZ, J. M.; UKRAINCZYK, L. Adsorption and desorption of nicosulfuron in soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, p. 1186-1192, 1996.
- GONZALEZ, J. M.; UKRAINCZYK, L. Transport of nicosulfuron in soil columns. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 28, p. 101-107, 1999.
- GREEN, R. E.; KARICHKHOFF, S. W. Sorption estimates for modeling. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990.
- GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 8, p. 339-359, 1989.
- HEALTH CANADA PEST MANAGEMENT REGULATORY AGENCY. **Nicosulfuron**. Ottawa, 2008. Disponível em: <http://publications.gc.ca/site/archivee-archived.html?url=http://publications.gc.ca/collections/collection_2008/pmra-arla/H113-27-2008-1E.pdf>. Acesso em: 19 abr. 2013.
- KATAGI, K. Soil column leaching of pesticides. In: WHITACRE, D. M. (Ed.). **Reviews of environmental contamination and toxicology**. New York: Springer Science Business Media, 2013. (Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 221).
- HYUN, S.; LEE, L. S. Factoring controlling sorption of prosulfuron by variable-charge soils and model sorbents. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 33, p. 1354-1361, 2004.
- MORAIS, L. S. R de. **Desenvolvimento e validação de métodos para a determinação de agrotóxicos em água e solo das áreas de recarga do Aquífero Guarani, na região das nascentes do Rio Araguaia, GO/MT**. 2009. 135 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- OLIVEIRA JÚNIOR, R. S. de; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, Oxford, v. 41, p. 97-110, 2001.
- OLIVEIRA, M. F. de; COLONNA, I.; PRATES, H. T.; MANTOVANI, E. C.; GOMIDE, R. L.; OLIVEIRA JÚNIOR, R. S. de. Sorção do herbicida imazaquin em Latossolo sob plantio direto e convencional. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 39, n. 8, p. 787-793, ago. 2004.

OLIVEIRA, M. F. de. **Retenção dos herbicidas flazasulfuron e imazaquin em solos de diferentes classes e hidrólise do flazasulfuron em diferentes valores de pH e temperatura.** 1998. 52 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos de Goytacazes, 1998.

REGITANO, J. B.; KOSKINEN, W. C. Characterization of nicosulfuron availability in aged soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 56, n. 14, p. 5801-5805, 2008.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. de. **Guia de herbicidas.** 6. ed. Londrina: Ed. dos Autores, 2011. 697 p.

SABADIE, J. C. Nicosulfuron: alcoholysis, chemical hydrolysis, and degradation on various minerals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 50, n. 3, p. 526-531, 2002.

SARMAH, A. K.; SABADIE, J. Hydrolysis of sulfonylurea herbicides in soils and aqueous solutions: a review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 50, n. 22, p. 6253-6265, 2002.

SMITH, A. E. Review of analytical methods for sulfonylurea herbicides in soil. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, New York, v. 59, p. 97-106, 1995.

SMITH, A. E.; AUBIN, A. J. Degradation of [14C] amidosulfuron in aqueous buffers and in an acidic soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 41, n. 12, p. 2400-2403, 1993.

UKRAINCZYK, L.; RASHID, N. Irreversible sorption of nicosulfuron on clay minerals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 43, n. 4, p. 855-857, 1995.

WU, Q.; CHEN, X.; XU, Y.; HAN, L. Dissipation and residues of nicosulfuron in corn and soil under field conditions. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 85, n. p. 79-82, 2010.

Comunicado Técnico, 222

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Milho e Sorgo
Endereço: Rod. MG 424 km 45 Caixa Postal 151
 CEP 35701-970 Sete Lagoas, MG
Fone: (31) 3027 1100
Fax: (31) 3027 1188
 www.embrapa.br/fale-conosco
1ª edição
Versão Eletrônica (2017)

MINISTÉRIO DA
 AGRICULTURA, PECUÁRIA
 E ABASTECIMENTO



Comitê de publicações

Presidente: Sidney Netto Parentoni.
Secretário-Executivo: Elena Charlotte Landau.
Membros: Antonio Cláudio da Silva Barros,
 Cynthia Maria Borges Damasceno, Maria Lúcia
 Ferreira Simeone, Roberto dos Santos Trindade e
 Rosângela Lacerda de Castro.

Expediente

Revisão de texto: Antonio Cláudio da Silva Barros.
Normalização bibliográfica: Rosângela Lacerda de Castro.
Tratamento das ilustrações: Tânia Mara A. Barbosa.
Editoração eletrônica: Tânia Mara A. Barbosa.