

***SORÇÃO DE TRIAZINAS EM SOLOS TROPICAIS. I. PRÉ SELEÇÃO PARA
RECOMENDAÇÃO DE USO NA REGIÃO DE UBATUBA, SÃO PAULO, BRASIL.***

ALMEIDA, S.D.B.¹; COSTA, E.A.D.² GOMES, M.A.F.³; LUCHINI, L.C.¹; SPADOTTO, C.³
MATALLO, M.B.¹. 1. Instituto Biológico, Av. Conselheiro Rodrigues Alves 1252, São Paulo, SP.
almeida.sdb@biologico.sp.gov.br. 2. Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios - Ubatuba,
SP. 3. Embrapa - Jaguariúna, SP.

Sorption of s-triazines in rainforest soils. I. screening for their use

ABSTRACT: *S-triazines are one of the most widely used agrochemicals in the world. Their presence has been detected in wells as well as in the Guarani aquifer that cover very important agricultural states of Brazil. Although they are relatively mobile in soil-water systems, they can associate with a variety of soil components, especially the organic matter. Prediction of herbicide movement in the subsurface environment requires accurate estimates of herbicide sorption in soils and geologic materials composition of the soils. Our study focused on s-triazines interactions with five different soils from Ubatuba, a very important rainforest soil from Mata Atlântica, São Paulo state, Brazil. Relative adsorption and desorption of ametryne, atrazine, prometryne, symazine, and metamitron was determined in order to estimate leaching potential through these soils. Adsorption partition coefficient normalized by organic C (K_{oc}) was determined by batch equilibrium adsorption and desorption method. The results showed that the sorption of s-triazines in soils is generally low except where the content of organic C is high. This result might indicate that adsorption and desorption of the tested triazines were controlled principally by organic C content. In all the five tested soils, there was retention of triazines but it was not sufficient to warrant a no leaching to the subsurface environment especially when organic C is low.*

INTRODUÇÃO

O crescente uso de agrotóxicos na agricultura tem trazido sérias preocupações ambientais devido, principalmente, à possibilidade de lixiviação e escoamento superficial desses compostos com possibilidade de contaminação de águas superficiais e subterrâneas (Abate & Masini, 2005). As triazinas simétricas (*s*-triazinas), são amplamente utilizadas como herbicidas em aplicações de pré e pós-emergência em culturas anuais e perenes, no controle de plantas daninhas anuais e perenes mono e dicotiledôneas, em áreas agrícolas e não agrícolas (Rodrigues & Almeida, 2005), o que tem levado à realização de intensas pesquisas para estudar seu impacto no ambiente (Cerdeira, et. al., 2004a; Dornelas De Souza et. al., 2004; Vader, 2003).

No Brasil, resíduos de atrazina e simazina foram detectados em águas de poços artesianos na área de recarga do aquífero Guarani, apresentando, respectivamente, alto e moderado potencial de lixiviação (Cerdeira et. al., 2004b).

O município de Ubatuba, situado no litoral norte do Estado de São Paulo (Brasil), integra a chamada Unidade de Gerenciamento dos Recursos Hídricos do Litoral Norte e apresenta como características marcantes a rede de drenagem que percorre a Serra do Mar em direção ao Oceano Atlântico e, 80% de sua área contida em parques estaduais com importantes remanescentes naturais no domínio da Mata Atlântica (IPT, 2001). Apesar da sua agricultura ser inexpressiva, há necessidade de se estabelecer um plano de gerenciamento dos recursos hídricos para a região, que objetive sua proteção, recuperação e conservação, considerando-se a necessidade de assegurar boa qualidade de vida para as populações atuais e futuras.

* Projeto FAPESP 05/08551-7

Nesse sentido, baseado na hipótese de que os solos diferem nas suas características e, conseqüentemente na sua capacidade de adsorver e dessorver as *s*-triazinas, o objetivo desse trabalho foi estudar a sorção relativa de ametrina, atrazina, simazina, prometrina e metamitron em diferentes classes de solos da Mata Atlântica na região de Ubatuba visando, *a priori*, pré selecionar os herbicidas com maior potencial de lixiviação com base no seu respectivo coeficiente de adsorção normalizado para a matéria orgânica (Koc).

MATERIAIS & MÉTODOS

Solos:

Foram coletados cinco solos previamente selecionados com base no seu uso agrícola, classe e teor de matéria orgânica, sem histórico de uso de herbicidas nos últimos 10 anos. Todos os solos foram georeferenciados situando-se a 45° de latitude sul e 23° de longitude oeste, cultivados com olerícolas e vegetação primária formada por floresta tropical higrofólia e classificados como cambissolos (2), neossolos (2) e gleissolo (Embrapa, 1999), com as amostras para o estudo da sorção coletadas na camada superficial (horizonte A), secas ao ar e peneiradas em tamiz com malha < 2mm e analisadas pelo método adotado pela Embrapa (1999).

Herbicidas:

Cinco *s*-triazinas foram selecionadas. Seus nomes, fórmula química, fórmula estrutural, pKa, log Kow e solubilidade em água são apresentadas na Tabela 1. Todos os herbicidas, com pureza > 98,7% foram obtidos da Chem Service Inc. (PA, EUA).

Adsorção/Dessorção:

O experimento foi conduzido de acordo com o método proposto pelo Environmental Protection Agency (1998) para o estudo da adsorção/dessorção de pesticidas no solo e sedimento.

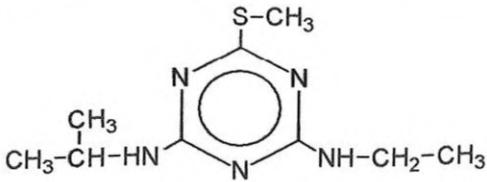
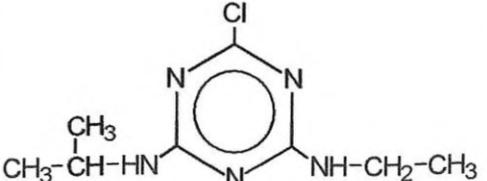
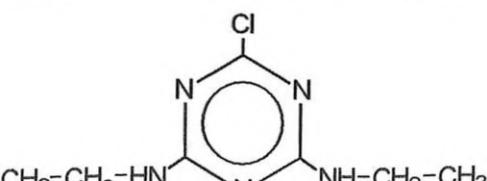
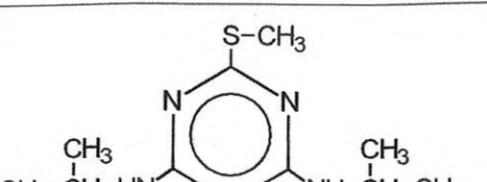
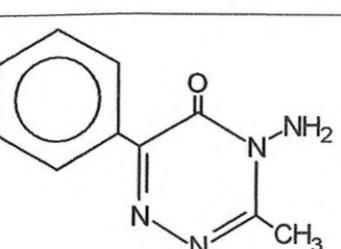
Soluções dos herbicidas foram preparadas a partir da adição de alíquotas das respectivas soluções-estoque concentrada de cada produto preparadas em CaCl₂ 10 mM. Soluções aquosas dos herbicidas nas concentrações de 4,7 mg/L⁻¹ de ametrina, 4,2 mg/L⁻¹ de atrazina, 3,2 mg/L⁻¹ de simazina, 3,6 mg/L⁻¹ de prometrina e 4,7 mg/L⁻¹ de metamitron foram adicionadas aos solos previamente pesados, em tubos de PVC tipo falcon de 50 mL. Os tubos foram mantidos sob agitação orbital a 35 rpm durante 16 horas. A fase aquosa foi separada por centrifugação (3500 rpm/20 min), filtrada em papel Whatman n° 1, medido seu volume e mantidas sob refrigeração (4 °C) para posterior injeção e análise por cromatografia líquida, após filtração em filtros Millex PVDF de 0,22 µm. Brancos de cada solo e controle das soluções dos herbicidas foram submetidos ao mesmo procedimento. Todas as determinações foram feitas em triplicata usando-se a proporção de 1:5 entre solo e solução, com os experimentos conduzidos à temperatura ambiente (25 - 28 °C).

Todos os solutos foram determinados por cromatografia líquida num cromatógrafo Shimadzu LC2010A com coluna Gemini C18 (25 cm x 4mm, 5µm) equipado com detector de arranjo de diodo Shimadzu SPD-M20A e fase móvel água/metanol a 32/68 para as *s*-triazinas exceto simazina cuja proporção foi 50/50. Todas as *s*-triazinas foram detectadas num comprimento de onda de 220 nm e os solutos quantificados usando padrão externo.

O experimento de dessorção foi realizado somente para os casos onde a adsorção dos herbicidas pelos solos foi superior a 25% . Dessa forma, após a retirada do sobrenadante, volume igual de solução de CaCl₂ 10 mM foi adicionado à fase sólida sendo a mistura novamente agitada por 16 horas e centrifugado, repetindo-se o processo com a adição de nova solução de CaCl₂ 10 mM.

Os dados foram calculados de acordo com EPA (1998) para a porcentagem adsorvida (A), a porcentagem dessorvida (B) e o coeficiente de adsorção normalizado para o teor de carbono orgânico (Koc).

Tabela 2: Propriedades dos solutos utilizados no experimento (WSSA, 2002)

Composto	Fórmula Estrutural	Fórmula química	pKa	log Kow	Solubilidade em água (mg/L)*
Ametrina		C ₉ H ₁₇ N ₅ S	4,1	2,63	200 (22 °C)
Atrazina		C ₈ H ₁₄ ClN ₅	1,7	2,68	33 (20 °C)
Simazina		C ₇ H ₁₂ ClN ₅	1,6	2,09	6,2 (22 °C)
Prometrina		C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	4,1	3,08	33 (22 °C)
Metamitron		C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	n.d.	0,71	1700 (22 °C)

RESULTADOS

De uma forma geral, os solos da região de Ubatuba utilizados nesse experimento são pouco evoluídos (neossolos) ou pouco desenvolvidos (cambissolos), com expressiva gleiização (gleissolo). A textura variou entre argilosa (perfis 1, 3 e 4) e arenosa (perfis 2 e 5). O teor de carbono orgânico variou de 0,5 a 10,2%, com uma diferença de 9,7%. Todos os solos mostraram-se ácidos, com o pH variando de 4,1 a 5,2 refletindo-se numa baixa CTC, variando de 1,8 a 14,4 cmolc/kg exceto o perfil 4 cujo valor de 50,0 cmolc/kg deve-se ao seu alto teor de carbono orgânico (Tabela 2).

Tabela 2: Principais características dos cinco perfis dos solos

	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3	Perfil 4	Perfil 5
Profundidade (cm)	0 -13	0 - 9	0 - 15	0 - 16	0 - 13
Carbono (%)	1,9	2,7	1,0	10,2	0,5
pH	4,3	4,7	4,2	4,1	4,2
CTC (cmolc/kg)	14,4	3,8	6,9	50,0	1,8
Composição textural (%)	42,1 argila 18,5 silte 39,4 areias	3,8 argila 1,2 silte 95,0 areias	43,3 argila 28,1 silte 28,6 areias	59,8 argila 26,7 silte 13,5 areias	8,0 argila 1,5 silte 90,5 areias
Classe	Cambissolo háplico Tb eutrófico típico	Neossolo flúvico psamítico	Cambissolo háplico Tb distrófico plíntico	Gleissolo melânico distrófico	Neossolo quartzarênico órtico típico

A Tabela 3 mostra que a porcentagem de adsorção variou desde 3,4% a 11,2% (perfil 1), 7,7% a 25,1% (perfil 2), 10,1% a 31,7% (perfil 3), 72,2% a 95,1% (perfil 4) e 2% a 8,3% (perfil 5). A afinidade das *s*-triazinas aumenta conforme aumenta o teor de carbono orgânico do solo (Patakoutas & Albanis, 2002), sendo um importante atributo do solo na adsorção das *s*-triazinas (Piccolo et. al. 1998). Os valores de Koc da Tabela 3 mostram essa contribuição destacando-se a adsorção de ametrina e prometrina no gleissolo com alto teor de carbono orgânico (Tabela 2), com valores de Koc respectivamente iguais a 1194,0 e 1938,0. Por outro lado sabe-se que o pH do solo está inversamente relacionado com a adsorção das *s*-triazinas (Weber, 1970; Rae et. al. 1998), também contribuindo para a alta adsorção observada desses compostos nesse solo. Gao et. al. 1998 verificaram que a combinação do pH e da matéria orgânica aumentou a afinidade da atrazina em solos arenosos. Nos demais solos, todas as *s*-triazinas apresentaram baixa adsorção (< 25%) e, portanto, alto potencial de lixiviação, exceto a prometrina nos perfis 2 e 3 com 25,1% e 31,3% respectivamente, o que pode também estar relacionado ao teor de argila e silte especialmente para o perfil 3. Vários estudos tem demonstrado a contribuição das argilas na adsorção da atrazina, especialmente quando o teor de matéria orgânica é baixo (Roy & Krapac, 1994; Laird et. al. 1994).

Tabela 3: Porcentagens adsorvidas e valores Koc encontrados para as *s*-triazinas nos diferentes solos.

Herbicidas	Perfil 1		Perfil 2		Perfil 3		Perfil 4		Perfil 5	
	%	Koc	%	Koc	%	Koc	%	Koc	%	Koc
Atrazina	3,4	19,65	7,7	39,66	10,3	128,1	81,8	440,0	2,0	40,8
Simazina	7,2	43,36	8,4	43,74	11,8	149,2	76,0	311,0	6,2	133,0
Metamitron	9,5	58,49	8,8	45,91	10,1	124,7	72,2	255,0	6,3	135,0
Prometrina	9,9	71,73	25,1	170,96	31,7	543,9	95,1	1938,0	8,0	212,0
Ametrina	11,2	70,29	17,6	101,52	22,3	319,3	92,4	1194,0	8,3	180,0

A porcentagem de dessorção no perfil 4, único que apresentou adsorção > 25% para todos os herbicidas, variou desde 3,3% para ametrina até 31,6% para o metamitron; a dessorção da prometrina nos perfis 2 e 3 foi de 20,5 e 26,3 respectivamente (Tabela 4). Ambos perfis tem baixo teor de carbono orgânico, com o perfil apresentado alto teor de areia com relação perfil 3, mais argiloso, o que pode ter contribuído para essa ocorrência. Por outro lado, no perfil 4, a contribuição do pH na não dissociação de atrazina e simazina, juntamente com o fato do metamitron não se dissociar, permitiu que maiores

proporções desses herbicidas fossem dessorvidas ao contrário do observado para prometrina e ametrina cuja dissociação favoreceu a adsorção, dificultando sua retirada, provavelmente devido à interações eletroquímicas entre o solo e a molécula parcialmente dissociada. Clay & Koskinen (1990), mostram que as *s*-triazinas não são totalmente dessorvidas, variando entre 5,5 a 40% do total de atrazina adsorvida.

Tabela 4: Porcentagens dessorvidas

Herbicidas	Solo 2	Solo 3	Solo 4
Ametrina	n.d.	n.d.	3,3
Atrazina	n.d.	n.d.	17,2
Simazina	n.d.	n.d.	19,9
Prometrina	20,5	26,3	3,9
Metamitron	n.d.	n.d.	31,6

n.d. não determinado

CONCLUSÕES:

Existem diferenças na adsorção e dessorção das *s*-triazinas pelos diferentes solos. Isto sugere que a possibilidade de lixiviação e/ou escorrimento superficial desses compostos dependerá das características de cada solo. Assim, de acordo com a escala de McCall as *s*-triazinas estudadas apresentaram potencial de lixiviação classificados como muito alto a alto (perfil 1), médio a muito alto (perfil 2), baixo a alto (perfil 3), médio a baixo (perfil 4) e médio a muito alto (perfil 5). Dessa forma, não se deve recomendar a utilização desses produtos na região de Ubatuba, SP, naqueles solos com perfis similares aos perfis 1, 2 e 3, devendo-se avaliar caso a caso as recomendações de uso naqueles perfis similares aos perfis 3 e 4.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem à Fundação de Amparo a Pesquisa Científica e Tecnológica de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro para a realização do trabalho.

BIBLIOGRAFIA:

- ABATE, G. & MASINI, J.C. Sorption of Atrazine, Propazine, Deethylatrazine, Deisopropylatrazine and Hydroxyatrazine onto Organovermiculite. *J. Braz. Chem. Soc.* 16 (5):936-943, 2005.
- CERDEIRA, A.L.; COUTINHO, H.L.C.; SANTOS, N.A.G.; PARAIBA, L.C.; LANCHOTE, V.L. Comportamento de Triazinas na Bacia do Alto Taquari, Mato Grosso do Sul, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS. 24., São Pedro, 2004a. Resumos, Boletim Informativo da Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 10: suplemento, p.52.
- CERDEIRA, A.L.; SANTOS, N.A.G.; PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M.A.F.; LANCHOTE, V.L. Herbicide Leaching on a Recharge Area of Guarany Aquifer, Brazil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS. 24., São Pedro, 2004b. Resumos, Boletim Informativo da Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 10: suplemento, p.52.
- CLAY, S.A. & KOSKINEN, W.C. Adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine, and S-glutathione atrazine on two soils. *Weed Sci.* 38:262-266.
- DORNELAS DE SOUZA, M.; FERRACINI, V.L.; GOMES, M.A.F.; BOEIRA, R.C.; CERDEIRA, A.L. Adsorção de Atrazina em Três Tipos de Solos Tropicais no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS. 24., São Pedro, 2004. Resumos, Boletim Informativo da Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 10: suplemento, p.53.

- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412 p.
- GAO, J.P.; MAUGUHN, P.; SPITZAUER, P.; KETTRUP, A. Sorption of pesticides in the sediment of the Teuflesweiher pond (southern Germany). I Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Wat. Res.* 32:1662-1672. 1998.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (SÃO PAULO) Diagnóstico da Situação atual dos Recursos Hídricos do Litoral Norte Relatório N° 49963, 2001.
- LAIRD, D.A.; YEN, P.Y.; KOSKINEM, W.C.; STEINHEIMER, T.R.; DOWDY, R.H. Sorption of atrazine on soil clay components. *Environ. Sci. Tech.* 28:1054-1061. 1994.
- PATAKIOUTAS, G. & ALBANIS, T.A. Adsorption-desorption studies of alachlor, metolachlor, EPTC, chlorotalonil and pirimiphos-metyl in contrasting soils. *Pest. Manag. Sci.* 58: 353-362, 2002.
- PICOLLO, A.; CONTE, P.; SCHEUNERT, I.; PACI, M. Atrazine Interactions with soil humic substances of different molecular structures. *J. Environ. Qual.* 27: 1324-1333. 1998.
- RAE, J.E.; COOPER, A.; PARKER, A.; PETER, A. Contamination of groundwater by atrazine and selected metabolites. *J. Geochemical Exploration.* 64:263-276. 1998.
- RODRIGUES, B.A. & ALMEIDA, F.S. Guia de Herbicidas. 5. ed. Londrina - PR - Brasil, Grafmarke Ed., 2005. 592 p.
- ROY, W.R. & KAPRAC, I.G. Adsorption and Desorption of Atrazine and Deethylatrazine by Low Organic Carbon Geologic Materials. *J. Environ. Qual.* 23:549-556. 1994.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY Prevention Fate, Transport and Toxic Substances. Fate, Transport and Transformation Test Guidelines. Sediment and Soil Adsorption/Desorption Isotherm. (EPA 712-C-98-048 - Jan. 1998).
- VADER, J.A. Adsorption and Desorption of Atrazine from various Lake Sediments in Texas. Texas A&M University Report. Texas Water Resource Institute. 2003.
- WEBER, J.B. Mechanism of adsorption of s-triazines by clay colloids and factors affection plant availability. *Res. Rev.* 32:93-130. 1970.
- WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. Herbicide Handbook. 8. ed. Lawrence, KS, USA, Weede Science Society of America, 2001. 493 p.