

UTILIZAÇÃO DE COLUNAS DE SOLO PARA AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE AGROTÓXICOS

R. C. Boeira, M. D. de Souza, V. L. Ferracini
Embrapa Meio Ambiente – Caixa Postal 69 – Jaguariúna, SP, Brasil – CEP: 13820-000
e-mail: rcboeira@cnpma.embrapa.br

RESUMO

O Brasil possui um grande manancial de água, o aquífero Guarani, com extensão superior a 100.000 km² de área de recarga direta. Nessas áreas, situam-se muitas vezes extensos cultivos agrícolas, tornando-se imprescindível a avaliação e monitoramento do comportamento de agrotóxicos potencialmente contaminantes desse corpo d'água. Simultaneamente, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos e técnicas expeditos que possibilitem a obtenção de informações ambientais regionais a respeito dos agrotóxicos, as quais, por sua vez, irão alimentar modelos de simulação de riscos potenciais de contaminação.

Neste trabalho, descreve-se um método de avaliação da lixiviação de agrotóxicos por meio de colunas grandes de solo construídas em laboratório, comparando-se a eficiência do mesmo em três tipos de solo tratados com o herbicida tebuthiuron. Os resultados mostraram que este tipo de estudo permite distinguir o comportamento do agrotóxico em solos com diferentes propriedades físico-químicas, a curto prazo.

INTRODUÇÃO

O aquífero Guarani é de amplo interesse na América do Sul, pois este imenso reservatório de água abastece inúmeras cidades do Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai.

O manejo agrícola correto em suas áreas de recarga é primordial para que o manancial não seja contaminado por agrotóxicos. No entanto, a manutenção desse recurso hídrico requer alternativas técnicas que resultem na recomendação de sistemas de cultivos específicos para os diferentes tipos de solos que se encontram em suas extensas áreas de recarga.

Para a avaliação do comportamento de agrotóxicos no ambiente agrícola, diversas técnicas podem ser utilizadas, visando-se obter medidas de variados parâmetros. Com este fim, utilizam-se dados obtidos em áreas de cultivo comercial, ou instalam-se ensaios específicos, em campo ou em laboratório.

A possibilidade de se controlar vários fatores, como temperatura, umidade do solo, etc, os quais afetam o comportamento de agrotóxicos em solos agrícolas é uma vantagem relevante favorável a estudos em laboratório, os quais devem ser complementados com avaliações *in loco*.

Assim, são clássicas as avaliações referentes à sorção de agrotóxicos em amostras de solos e outros sorventes, visando-se obter dados que auxiliem na descrição deste comportamento, por meio de modelos matemáticos e/ou simulações mais complexas.

A cinética de sorção de agrotóxicos em solos é estudada, em geral, em condições de equilíbrio (*batch*) as quais, porém, não são representativas do transporte de agrotóxicos em solo.

Por outro lado, a utilização de colunas de solo para avaliação do comportamento sortivo de agrotóxicos em condições de não-equilíbrio é também uma técnica bastante útil e muito informativa. Os estudos dos processos de transporte de solutos no perfil do solo, com colunas de solo, têm a vantagem de possibilitar a obtenção de dados em laboratório, a partir dos quais obtêm-se informações com grande aplicabilidade em campo, uma vez que as colunas são preenchidas com as camadas de solo o mais próximo possível da condição original em campo (mesmas densidade e umidade), propiciando a lixiviação de agrotóxicos a partir da aplicação de quantidades de água semelhantes àquelas decorrentes de chuvas naturais.

Neste trabalho, comparou-se a eficiência de uma metodologia que utiliza grandes colunas de PVC preenchidas com solo, e previamente saturadas, em discriminar o risco potencial de lixiviação de tebutiuron em três solos tropicais, predominantes na microbacia do Espirado, localizada sobre o aquífero Guarani, no Brasil.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os solos utilizados foram Latossolo Vermelho distrófico (LVd), Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) e Neossolo Quartzarênico (RQ), coletados de 10 em 10 cm até 80 cm de profundidade no perfil. As amostras de solo foram acondicionadas nas colunas na mesma seqüência de camadas encontradas a campo.

Utilizaram-se amostras de terra fina seca ao ar, passadas em peneira de 2 mm, preenchendo-se as colunas com as amostras de solos em densidades semelhantes às encontradas no campo (densidade média do solo de $1,27 \text{ g cm}^{-3}$ para o LVd, $1,24 \text{ g cm}^{-3}$ para o LVdf e $1,56 \text{ g cm}^{-3}$ para RQ).

Na Tabela 1 são apresentados resultados das análises físico-químicas das amostras de solo.

Tabela 1. pH em água e em CaCl₂, carbono orgânico, argila e condutividade hidráulica do solo saturado (K_{sat}) em Latossolo Vermelho-distroférrico (LVdf), Latossolo Vermelho-distrófico (LVd) e Neossolo Quartzarênico (RQ), em duas profundidades.

Solo	Profundidade. -- cm --	pH (H ₂ O)	pH (CaCl ₂)	Carbono orgânico ----- g kg ⁻¹ -----	Argila	K _{sat} -- cm h ⁻¹ --
LVdf	0-10	5,4	4,8	18,1	360	1,53
	10-20	5,9	5,4	17,0	360	
LVd	0-10	5,7	5,1	11,7	620	1,33
	10-20	5,9	5,3	10,1	620	
RQ	0-10	7,3	6,2	2,8	80	2,67
	10-20	7,3	6,4	2,1	80	

Os testes de lixiviação foram executados em colunas de PVC com 15 cm de diâmetro por 80 cm de altura (Figura 1), utilizando-se uma coluna para cada solo.

Após o acondicionamento dos solos nas colunas, e a cada dez centímetros de profundidade das mesmas, foi colocado um extrator de solução do solo, composto por uma cápsula de cerâmica porosa de 12,52 mm (½'') colada em um cano de PVC de 12,52 mm (½'') com 20 cm de comprimento (em destaque na Figura 1). O cano foi fechado com rolha de borracha e fez-se um furo de 3,17 mm (1/8'') no centro da rolha, pelo qual introduziu-se um capilar até o fundo da cápsula (em destaque na Figura 1). A outra extremidade do capilar foi introduzida em outra rolha contendo dois furos, que tampava o frasco de coleta (vidro âmbar de 200 ml). No outro furo da rolha foi colocada uma mangueira de silicone de 3,17 mm (1/8'') com 20 cm de comprimento, pela qual efetuou-se vácuo com auxílio de bomba elétrica, a uma pressão de sucção de 69 KPa.

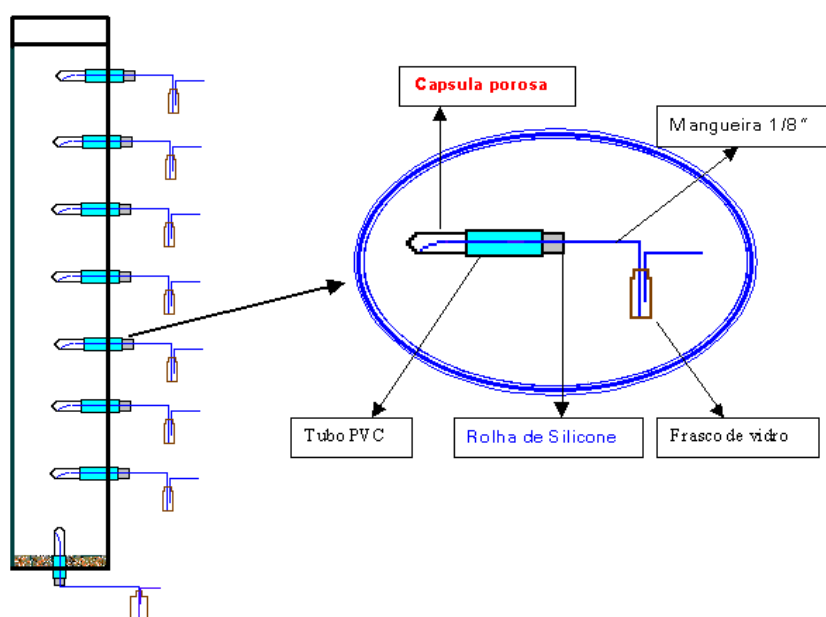


Figura 1. Esquema da coluna utilizada em estudos de lixiviação de agrotóxicos.

O solo nas colunas foi previamente saturado com carga hidráulica e fluxo ascendente. Após a saturação, mediu-se a condutividade do solo saturado pelo método de Klute (1965). A seguir, deixou-se o excesso de água drenar por ação gravitacional durante três dias (definição teórica para se atingir a capacidade de campo), e então colocou-se no topo de cada coluna 1.000 ml de solução de tebuthiuron (1-(5-tert-butil-1,3,4-tiadiazol-2-yl)-1,3-dimetilurea), contendo 10,36 mg L⁻¹ de ingrediente ativo, quantidade equivalente a três vezes a dosagem usada em campo (2,5 kg ha⁻¹). O volume de solução utilizado correspondeu a uma lâmina de água de 57 mm.

Com base nos valores obtidos para a condutividade hidráulica dos solos saturados, calculou-se o tempo para que a solução atingisse a base de cada coluna. Decorrido esse tempo, variável em cada solo, foi ligada a bomba de vácuo durante um minuto, iniciando-se a sucção e coleta da solução do solo nos frascos coletores. Após a sucção, o sistema era fechado com uma pinça e ficava sob vácuo por 24 horas, período total em que foi coletada a solução lixiviada nas diferentes camadas de solo.

Após a extração, fez-se a filtração da solução. No filtrado, foi determinada a concentração de tebuthiuron. Utilizou-se para a análise um cromatógrafo líquido marca Shimadzu modelo LC-10 AD com detector ultravioleta SPD-10AV a 254 nm. A coluna utilizada foi C18 Bondesil (4,6 mm x 25 cm x 5 µm), fluxo de 0,8 mL min⁻¹, fase móvel MeOH:H₂O (63:37; v/v), e volume de injeção de 20 µL.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos três solos, RQ, LVdf e LVd, a solução atingiu a base das colunas 30, 52 e 60 horas respectivamente, após a aplicação da solução contendo o produto (agrotóxico), momento em que foram iniciadas as coletas de solução nos frascos coletores, mantendo-se as mesmas durante 24 horas.

Os resultados obtidos no experimento com colunas estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Massa de tebuthiuron obtida na solução do solo coletada das colunas de lixiviação, em três solos de Ribeirão Preto/SP, Brasil: Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) e Latossolo Vermelho distrófico (LVd), em oito profundidades (total aplicado: 10.360,00 µg).

Prof. (cm)	Solo		
	RQ	LVdf	LVd
	----- µg -----		
10	153,42	2,40	83,16
20	590,00	ND	24,00
30	169,80	ND	ND
40	126,00	ND	ND
50	NC	ND	ND
60	17,10	ND	ND
70	ND	ND	ND
80	ND	ND	ND
TOTAL	1.056,32	2,40	107,16

ND- não detectado. NC- não coletado.

Considerando-se a recuperação do produto nas primeiras duas camadas (0-10 cm e 10-20 cm) (Tabela 2), observa-se que houve adsorção mais intensa no solo LVdf, que apresenta elevados teores de matéria orgânica e de argila, com retenção aparente de todo o produto aplicado na camada superficial (0-10 cm).

O solo LVd, mais argiloso mas com menos matéria orgânica que o solo LVdf, adsorveu com menor intensidade o produto aplicado, sem que tenha ocorrido retenção completa do mesmo na camada superficial, já que o produto foi encontrado na solução do solo coletada da camada 10-20 cm de profundidade.

O solo RQ, muito arenoso e com pouca matéria orgânica, evidenciou menor capacidade de adsorção de tebuthiuron do que os Latossolos, não apenas nas duas camadas superiores, mas também a maiores profundidades.

A recuperação do produto na solução foi de 10,2 % do total aplicado nos primeiros 60 cm de profundidade da coluna com o solo RQ, mostrando que 89,8 % do total aplicado ficou retido na coluna. No solo LVdf houve uma recuperação de apenas 0,023 %, ficando praticamente todo o produto retido nos primeiros 10 cm de solo da coluna. No solo LVd, 98,96 % do produto aplicado ficou retido nos primeiros 20 cm de solo da coluna.

Assim, pode-se verificar, com os valores da Tabela 2, que no solo RQ houve transporte de tebuthiuron até 60 cm de profundidade; no LVd até 20 cm, e no solo LVdf até 10 cm de profundidade. A lixiviação profunda de tebuthiuron (150 cm) foi também observada em solos arenosos por Stone et al. (1993), 66 dias após a aplicação.

Observa-se que no LVdf, com elevados teores de carbono orgânico (Tabela 1), não houve lixiviação no perfil além da camada de 0-10 cm de profundidade (Tabela 2). No solo RQ, os teores baixos de matéria orgânica, que implicam em menor adsorção, contribuíram para a lixiviação mais profunda do produto no solo.

Estes resultados, obtidos utilizando-se colunas grandes de solo, mostram estreita relação com os dados gerados em condições de equilíbrio (*batch technique*), onde a adsorção prevista pela constante de Freundlich (Tabela 3) ocorreu segundo a seguinte ordem: LVdf > LVd > RQ, nas camadas 0-10 cm e 10-20 cm de profundidade. Nessa metodologia, amostras de solo são misturadas a soluções com concentrações crescentes do produto, e após agitação durante 24 horas, assume-se que haja equilíbrio entre as concentrações do produto adsorvido com o produto em solução. A diferença entre a concentração inicial do produto em solução e sua concentração final na solução de equilíbrio é atribuída à adsorção na amostra de solo.

Tabela 3. Estimativas dos coeficientes de adsorção de Freundlich (K_f) e de distribuição de tebuthiuron por unidade de carbono orgânico (K_{OC}) e por unidade de matéria orgânica (K_{OM}) em três solos de Ribeirão Preto-SP, Brasil: Neossolo Quartzarênico (RQ), Latossolo Vermelho-distroférico (LVdf) e Latossolo Vermelho-distrófico (LVd) nas profundidades 0-10 cm e 10-20 cm (Fonte: Dornelas de Souza et al., 2001).

Parâmetro	Solo					
	RQ		LVdf		LVd	
	0-10 cm	10-20 cm	0-10 cm	10-20 cm	0-10 cm	10-20 cm
K_f (mg.kg ⁻¹ /(mg.L ⁻¹) ^N)	0,723	0,786	2,502	2,573	1,584	1,610
K_{OC} (L kg ⁻¹)	258,21	374,3	138,2	151,4	135,4	159,4
K_{OM} (L kg ⁻¹)	150,62	218,3	80,2	87,8	78,4	92,5

Porém, a metodologia aqui descrita, utilizando-se colunas de solo, tem a vantagem de representar o transporte de agrotóxicos em condições naturais de campo, em relação à metodologia de avaliação de pequenas amostras de solo em soluções equilibradas, comumente empregada. Assim, as colunas grandes de solo também representam melhor as condições correntes em campo, uma vez que não é necessária a agitação intensa da mistura solo:solução, nem são necessárias as elevadas relações solução:solo empregadas na metodologia do equilíbrio 24-horas em laboratório. Tais condições, operantes nos experimentos em equilíbrio (*batch*), não são realistas, pois o solo, em geral, não se encontra na forma de uma suspensão diluída, e também não ocorre agitação durante o transporte de solutos no perfil. Portanto, dados oriundos apenas de experimentos com essa metodologia não são adequados, por exemplo, à modelagem do transporte de solutos no solo. Além disso, os processos de adsorção nas colunas ocorrem em relação estreita à condutividade hidráulica do solo, que é distinta entre os solos e/ou entre as camadas de solo, possibilitando maior verossimilhança com os processos que ocorrem em condições de campo. Cabe salientar, em especial, o tempo que é disponibilizado para a ocorrência dos processos de adsorção: houve diferença de até 30 horas, entre os solos, para que as soluções com o herbicida atingissem a base das colunas. Tal comportamento possibilitou maior tempo de reação do produto nos Latossolos (52-60 horas) em relação ao solo RQ. Esta propriedade dos solos (condutividade hidráulica) é totalmente desconsiderada quando o estudo é feito em condições de equilíbrio (*batch technique*), onde o tempo de agitação é o mesmo, independentemente do tipo de solo. Assim, a utilização de colunas grandes de solo permite avaliações mais realistas com as condições naturais de campo, e adequadas à modelagem do transporte de agrotóxicos em perfis de solos, uma vez que, em condições de fluxo de solução de solo no perfil, grande parte dos sítios de adsorção não estão acessíveis aos pesticidas. No entanto, o comportamento sortivo pode ser melhor entendido dispondo-se de dados obtidos com a utilização de ambas as metodologias, a serem utilizados conjuntamente em estudos de simulações de risco ambiental.

Verifica-se, assim, que o uso das colunas de solo aliado às extrações de solução de solo evidenciaram diferentes riscos no potencial de lixiviação de tebuthiuron entre os solos estudados, bem como diferentes capacidades sortivas dos solos e profundidades avaliados. Conjugada a esta avaliação do risco potencial imediato da lixiviação do produto no solo, as colunas de solos possibilitam também estudos do movimento de

agrotóxicos ao longo do tempo, bem como avaliações de biodegradação e/ou volatilização.

CONCLUSÃO

Os resultados mostram que a metodologia utilizada para avaliar a lixiviação de agrotóxicos, com colunas grandes de PVC preenchidas com solo previamente saturado, foi eficiente em discriminar o risco potencial de lixiviação de tebuthiuron em solos com diferentes propriedades físico-químicas, a curto prazo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DORNELAS DE SOUZA, M.; BOEIRA, R.C.; GOMES, M.A.F.; FERRACINI, V.L.; MAIA, A.H.N. Adsorção e lixiviação de tebuthiuron em três tipos de solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 25:1053-1061. 2001.
2. KLUTE, A. Laboratory measurement of hydraulic conductivity of saturated soil. In: BLACK, C.A., ed. *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy, 1965. p.210-221.
3. STONE, D.M.; HARRIS, A.R. & KOSKINEN, W.C. Leaching of soil-active herbicides in acid, low base saturated sands: worst-case conditions. *Environ. Toxicol. Chem.* 12:399-404, 1993.