

Capítulo 4

Movimento do herbicida tebutiuron em dois solos representativos das áreas de afloramento do Aquífero Guarani no Brasil

Marco Antonio Ferreira Gomes

Cláudio Aparecido Spadotto

Anderson Soares Pereira

Marcus Bariffouse Matallo

Luís Carlos Luchini

Introdução

A atividade agrícola tradicional requer quantidade considerável de agrotóxicos, sejam eles herbicidas, inseticidas, fungicidas, nematicidas, acaricidas ou formicidas. Todavia, o uso desses produtos necessita de uma orientação adequada, na qual devem ser observadas suas principais características físico-químicas, como também as características físicas, químicas e biológicas do solo em que serão aplicados.

O herbicida tebutiuron, objeto de investigação do presente trabalho, foi selecionado para estudo em função de seu uso intensivo na cultura de cana-de-açúcar em área de recarga do Aquífero Guarani e, ainda, por exibir alto potencial de lixiviação pelo índice de GUS (GOMES et al., 2001) e LIX (SPADOTTO, 2002).

Diversos estudos realizados com o herbicida tebutiuron têm dado ênfase à influência de alguns parâmetros de solo em sua mobilidade, tais como pH, Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e matéria orgânica, visando a compreensão de seu comportamento no solo. No entanto, outros parâmetros de solo podem e devem interferir nesse processo de deslocamento no perfil, uma vez que o tebutiuron é quimicamente neutro e, por isso mesmo, sem qualquer interação iônica com o solo. Entre esses parâmetros destaca-se o baixo teor de argila com ausência do tipo 2:1, além do baixo teor de matéria orgânica e da baixa CTC, já citados anteriormente, os quais interferem na mobilidade (KOSKINEN et al., 1996) e que certamente contribuem para que ela seja elevada para o tebutiuron. Tais considerações corroboram com determinadas afirmações de Nicholls (1991). Para esse autor, a adsorção de compostos não ionizáveis, como o tebutiuron, está relacionada, principalmente, com o teor de matéria orgânica dos solos, mais do que qualquer outra propriedade. Nos processos de adsorção, que envolvem a matéria orgânica, não só seu teor, mas também sua superfície específica são parâmetros determinantes e variam nos solos, normalmente, sendo maiores em solos argilosos e menores em solos arenosos. Esse pode ser um dos motivos pelos quais o tebutiuron se desloca mais facilmente em solos do tipo areia ou bastante arenoso onde se observa também, com frequência, valores mais elevados de condutividade hidráulica (K).

Diante do exposto, o presente trabalho faz uma avaliação do movimento do herbicida tebutiuron em dois solos distintos, representativos da área de recarga do Aquífero Guarani no Brasil, tendo como principais parâmetros influenciadores a condutividade hidráulica (K) o teor de carbono orgânico (CO) e o teor de argila (TA_r).

Metodologia de trabalho

Área

Foi selecionada a Microbacia do Córrego do Espraiado na região de Ribeirão Preto, SP, como unidade de estudo, situada entre as coordenadas 21°05' e 21°20' de latitude sul e 47°40' e 47°50' de longitude W.Gr., por estar localizada em área representativa do monocultivo de cana-de-açúcar e, ainda, por possuir porções consideradas frágeis do ponto de vista do risco de contaminação da água subterrânea, reconhecidas como áreas de recarga do Aquífero Guarani. Essa microbacia possui uma área de 4.640 ha e situa-se à sudeste da Cidade de Ribeirão Preto, SP, na divisa entre os municípios de Ribeirão Preto, Cravinhos e Serrana (EMBRAPA, 1999a).

Os solos representativos das áreas de recarga do Aquífero Guarani, localizadas na Microbacia do Córrego do Espraiado em Ribeirão Preto, são o Latossolo Vermelho Distrófico psamítico (LVdq) de textura média e o Neossolo Quartzarênico Órtico (RQo) (EMBRAPA, 1999b). A Tabela 1, a seguir,

Tabela 1. Caracterização física representativa dos solos LVdq e RQo (não cultivados) das áreas de recarga do Aquífero Guarani na região de Ribeirão Preto, SP, considerando amostras obtidas próximas aos locais de coletas dos tubos, referentes à profundidade de 0 cm a 60 cm.

Solo	CO (g kg ⁻¹)	Macropo- rosidade ⁽¹⁾ (m ³ m ⁻³)	Micropo- rosidade ⁽²⁾ (m ³ m ⁻³)	Relação Macro/ micro-poros	Porosidade total (m ³ m ⁻³)	K ⁽³⁾ (cm h ⁻¹)	Ds (Mg m ⁻³)	CC (m ³ m ⁻³)	Argila (g kg ⁻¹)
LVdq	5,30 a	0,21 a	0,40 a	0,54 a	0,94 a	51,34 b	1,24 a	0,28 a	165,00 a
RQo	3,74 b	0,24 a	0,38 a	0,64 a	1,03 a	56,83 a	1,22 a	0,26 a	97,75 b

CO – Carbono orgânico; K – Condutividade hidráulica; Ds – Densidade do solo; CC – Capacidade de campo e teor de argila (MIKLÓS; GOMES, 1996; NICOLELLA, 1999; SPADOTTO et al., 2002).

(1), (2), (3) Determinados para este trabalho (BOUMA, 1973; FERNANDES et al., 1983).

Valores seguidos da mesma letra, na vertical, não diferem entre si, em nível de 5 %, pelo teste "t".

apresenta as principais características físicas, incluindo o teor de carbono orgânico, de interesse para o presente trabalho, até a profundidade de 60 cm, para cada solo. Esses solos foram coletados em locais circunvizinhos às arrostras indeformadas, coletas nos tubos, e submetidas à avaliação da lixiviação do tebutiuron (Tabela 2).

Os dados de macro e microporosidade foram obtidos no laboratório da Embrapa Meio Ambiente pelo método do funil (BOUMA, 1973) e os de condutividade hidráulica (K) pelo método de campo ou direto (FERNANDES et al., 1983). Os demais parâmetros foram obtidos a partir de publicações, conforme consta do rodapé da Tabela 1.

Tabela 2. Quantidade de tebutiuron (μg) nos eluatos coletados periodicamente durante o período de 14/1/2002 e 13/1/2003.

Datas de coleta	Tebutiuron (μg)				
	LVdq			RQo	
	Tubo A	Tubo B	Tubo C	Tubo D	Tubo E
14/1/2002	2,3	2,2	2,5	1,2	4,9
17/1/2002	1,4	0,8	0,5	29,5	1,8
28/1/2002	2,9	1,1	1,3	220,6	26,8
6/2/2002	0,9	1,0	3,1	0,9	0,7
15/2/2002	1,9	1,2	5,3	165,4	108,6
25/2/2002	2,2	1,9	4,9	102,9	70,1
19/3/2002	1,8	1,0	8,4	53,9	57,8
26/3/2002	12,2	12,3	31,4	121,7	97,9
27/5/2002	1,1	2,1	10,7	18,1	17,1
6/8/2002	4,3	1,5	2,2	59,0	268,0
23/10/2002	3,6	3,4	8,2	6,8	16,0
14/11/2002	26,8	8,7	23,9	25,7	11,5
4/12/2002	5,2	8,6	15,2	13,0	13,2
13/12/2002	9,9	9,9	18,0	14,8	16,8
23/12/2002	14,4	11,5	17,0	11,8	15,0
13/1/2003	18,8	28,4	N.C	12,2	15,4
Total	109,7	95,6	152,6	857,5	741,2
Média⁽¹⁾	6,86 a	5,97 a	10,17 a	53,59 b	46,35 b
Média (tipo de solo)		7,67			49,97

⁽¹⁾Valores seguidos da mesma letra, na horizontal, não diferem entre si, em nível de 5 %, pelo teste "t".

Fonte: Matallo et al. (2005).

Coleta de solo em colunas, instalação das colunas no lisímetro e coleta da água percolada no lisímetro, após a aplicação do tebutiuron

Dez colunas de solo foram coletadas na Microbacia do Córrego do Espriado, em área de recarga do Aquífero Guarani (cinco para cada solo), introduzindo-se mecanicamente tubos de PVC de 15 cm de diâmetro por 55 cm de comprimento, evitando-se a deformação das amostras, a fim de obter a melhor representatividade possível do perfil original do solo. O procedimento mecânico de introdução dos tubos no solo consistiu de aplicação de golpes sobre uma tábua colocada na parte superior (boca) dos respectivos tubos, a fim de proteger suas bordas. Todo o material coletado foi transferido e instalado no lisímetro do Laboratório de Ecologia de Agroquímicos do Instituto Biológico, em São Paulo. Dos dez tubos coletados, oito foram selecionados por apresentarem melhores condições de acomodação do solo, sem rupturas e deslocamentos de massa. Antes, porém, de serem definitivamente instalados no lisímetro, os solos contidos nos tubos foram submetidos à saturação por capilaridade, o que foi alcançado após uma semana. Em seguida, os tubos foram isolados, sem qualquer contato com umidade externa, por um período de 48 horas para a obtenção da capacidade de campo. Em seguida, durante 15 dias, foram adicionados 300 mL de água, diariamente, em cada tubo até que o volume coletado permanecesse constante, descartando-se três deles cujo volume apresentou-se irregular. A partir daí, os cinco tubos restantes foram definitivamente instalados no lisímetro, admitindo-se que os mesmos estavam acondicionados adequadamente, sendo três deles com LVdq (inicialmente tubos A, D e E e, posteriormente, definidos seqüencialmente em tubos A, B e C) e os dois restantes (inicialmente tubos B e C e, posteriormente, definidos seqüencialmente em tubos D e E) com RQo. Após a instalação dos tubos, o tebutiuron foi aplicado na parte superior de cada tubo (superfície do solo) em concentração equivalente à dosagem de 1,0 kg ha⁻¹ do produto comercial contendo 800 g kg⁻¹ do ingrediente ativo (i.a.).

As colunas de solo foram expostas às condições naturais, com drenagem livre, de acordo com o regime pluviométrico local. A coleta de água foi realizada para cada tubo no período de 14/1/2002 a 13/1/2003 no total de 16 coletas (Tabela 2), retirando-se de cada uma delas uma alíquota de 100 mL que foi mantida congelada (-18 °C) até a realização de sua análise cromatográfica (MATALLO et al., 2005).

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, com cinco tratamentos, referentes a cada um dos tubos, com 16 repetições por tratamento, referentes aos dias de coletas. Empregou-se o teste “t” para avaliar a significância dos resultados, conforme descrito por Gomes (1985).

Preparo das amostras e análise cromatográfica

As análises do tebutiuron foram efetuadas segundo o método (modificado) proposto por Bonato et al. (1999). Utilizou-se um cromatógrafo líquido Shimadzu mod. LC 2010 com duas bombas LC – 10AD, detector UV operando a 254 nm e injetor automático (SIL 10A) num volume de injeção de 30 µl. A separação foi obtida com coluna C-18 Shimpack 150 x 4 mm (partículas com 5 µm de diâmetro) protegida por pré-coluna C18 Shimpack. A fase móvel empregada foi metanol: água (60:40) num fluxo de 1,0 mL min⁻¹.

As curvas de calibração foram obtidas com soluções em metanol de tebutiuron grau analítico (99,9 %) nas concentrações de 0,05 µg mL⁻¹, 0,1 µg mL⁻¹, 0,5 µg mL⁻¹, 1,0 µg mL⁻¹ e 5,0 µg mL⁻¹.

As alíquotas de água (100 mL) foram filtradas em papel de filtro (Whatman n° 1) e alcalinizadas com 40 µL de uma solução 4M de NaOH e extraídas durante 1 hora em agitação horizontal com 12 mL de uma solução de diclorometano: isopropanol (9:1 v/v). Após um repouso de 15 minutos, a fase orgânica recolhida após passar por Na₂SO₄ foi levada à secura por meio de corrente de N₂ a 35 °C sendo os resíduos re-suspensos em 1 mL de metanol para serem injetados no cromatógrafo líquido (MATALLO et al., 2005).

Resultados

Os resultados obtidos e expressos na Tabela 2, em relação à presença de tebutiuron nos eluatos, correspondem à média detectada para cada tipo de solo em cada época de coleta durante o período de um ano, iniciada em 14/1/2002 e encerrada em 13/1/2003.

Conforme se observa pelos dados da Tabela 2, houve diferença significativa entre as quantidades médias de tebutiuron lixiviado nos dois solos, sendo que a quantidade média total do mesmo foi superior no RQq, cerca de 6,7 vezes mais do que no LVdq.

Na Tabela 1, observa-se que existe uma diferença significativa entre os valores de carbono orgânico (CO), condutividade hidráulica (K) e teor de argila (TAr) dos dois solos, o que conduz à hipótese de que os mesmos devem ser os principais agentes influenciadores no processo de movimentação do tebutiuron no solo. A Fig. 1 ilustra a variação da quantidade de tebutiuron (μg) em função desses parâmetros.

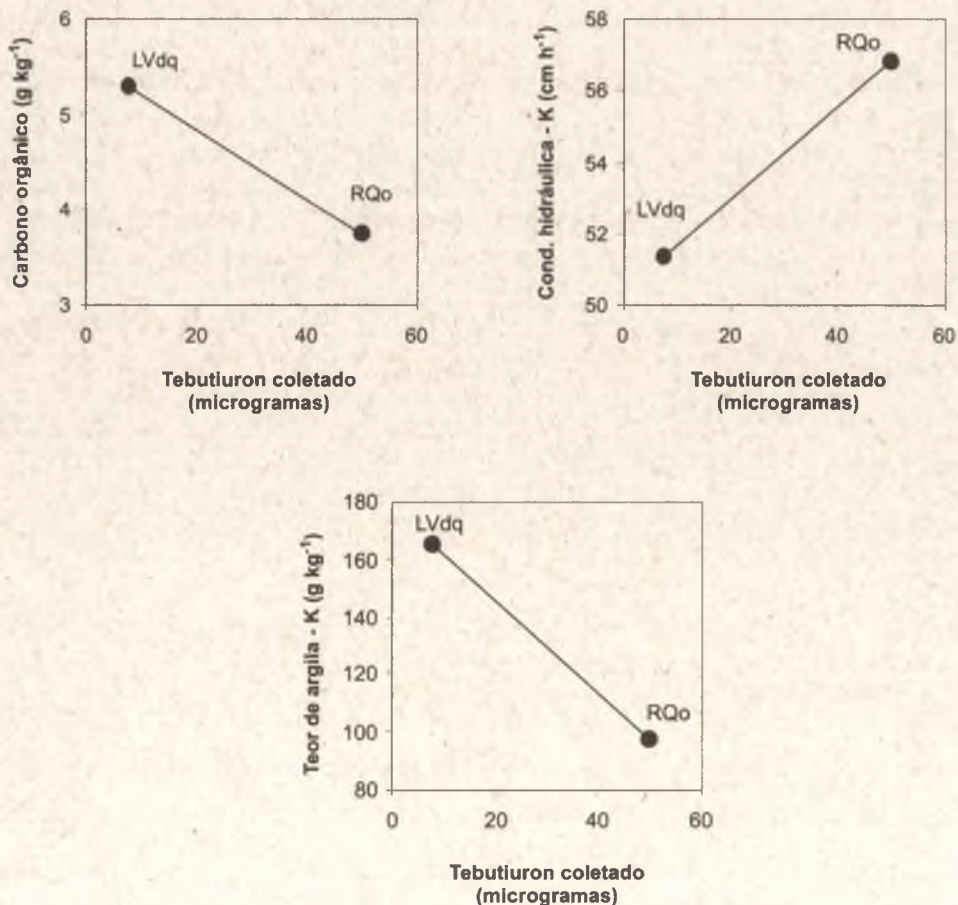


Fig. 1. Quantidade de tebutiuron (μg) nos eluatos coletados em função do carbono orgânico (Gráfico A); condutividade hidráulica (Gráfico B) e teor de argila (Gráfico C) para os solos LVqd e RQo.

Fonte: Gomes et al. (2006).

Os gráficos A e C evidenciam uma relação inversa com o gráfico B, onde fica claro que o maior deslocamento do tebutiuron é definido, não só pela maior condutividade hidráulica, mas também pelos menores teores de carbono orgânico e de argila do Neossolo Quartzarênico Órtico (RQo), pois trata-se de um composto não ionizável. Isto explica a aderência dos dados de lixiviação do tebutiuron ao comportamento esperado das variáveis físicas do solo estudadas.

Acrescente-se a essas informações obtidas para o RQo, a análise do potencial de lixiviação do tebutiuron de acordo com o índice GUS, proposto por Gustafson (1989), que classifica o tebutiuron como lixiviável, cuja característica está estreitamente relacionada com seu coeficiente de lipofilicidade (K_{ow}). A baixa adsorvidade do tebutiuron, aliada ao baixo teor de carbono orgânico (CO), baixo teor de argila e à alta condutividade hidráulica (K) no Rqo, devem ser alguns dos principais fatores que contribuem para maior mobilidade do tebutiuron nesse solo. A combinação desses fatores é citada por Gomes et al. (2001) e Spadotto et al. (2002) como responsável pela alta taxa de lixiviação do tebutiuron em solos da região da Microbacia do Córrego do Espriado. Segundo Spadotto (2002), o uso do índice de lixiviação (LIX), que adota um intervalo de 0 a 1, mostra o tebutiuron com um valor de 0,86, o que confirma seu caráter de composto muito lixiviável. Outro índice adotado na avaliação do tebutiuron foi o Attenuation Factor (AF – Fator de Atenuação), cujo valor de 0,32 obtido em Argissolos (antigos Podzólicos) de textura média da região de Piracicaba, SP, o classifica como um produto com potencial de lixiviação muito alto (MATTOS et al., 1999). A Tabela 3 sintetiza algumas características importantes do tebutiuron na avaliação de sua mobilidade no perfil do solo.

Tabela 3. Coeficiente de adsorção pela matéria orgânica, persistência, índices de GUS, LIX, AF e K_{ow} para o tebutiuron.

Herbicida	Koc (mL g ⁻¹) ⁽¹⁾	t _{1/2} (dias) ⁽¹⁾	GUS ⁽¹⁾	LIX	AF	Kow ⁽²⁾
Tebutiuron	80	360	5,4	0,86	0,32	671

AF (Attenuation factor) – Mattos et al. (1999).

Koc: coeficiente de sorção.

t_{1/2}: meia vida.

Kow: coeficiente de partição octanol/água.

⁽¹⁾ Fonte: Gomes et al. (2001) e Spadotto et al. (2002).

⁽²⁾ Fonte: Weed Science Society of America (2002).

Ainda como forma de reforçar o comportamento do tebutiuron em solos arenosos, o trabalho desenvolvido por Gomes et al. (2001) mostrou sua presença na água subterrânea da Microbacia do Córrego do Espriado, em um poço tubular de cerca de 53 metros de profundidade, durante o período de 1995 a 1999. Embora as concentrações encontradas tenham sido baixas, o fato é que o referido produto esteve presente em todas as amostras analisadas, bimestralmente, no período mencionado, com valores variando de $0,04 \mu\text{g L}^{-1}$ a $0,08 \mu\text{g L}^{-1}$.

Informações que corroboram também na explicação do comportamento do tebutiuron foram obtidas por meio de estudos de simulação realizados por Pessoa et al. (1998) e Pessoa et al. (1999) e que mostraram o risco potencial do tebutiuron para alcançar o aquífero (zona saturada), a partir do RQo, considerando um período de quatro anos de evento. Pela profundidade alcançada nesse período, a simulação mostrou a possibilidade de chegada do tebutiuron à zona saturada após 16 anos de aplicação.

Por outro lado, estudos mais recentes, conforme descrito por Ferracini et al. (2005) na mesma microbacia, não revelaram a presença do tebutiuron em 7 poços (6 cisternas e 1 poço profundo, com profundidades entre 1,3 m e 39 m), mostrando certo dinamismo dessa molécula no ambiente. O Capítulo V, parte 2, deste livro, retrata parte deste estudo com amostragens nos meses de novembro de 2003, março, junho, setembro e dezembro de 2004 e fevereiro, março, junho, setembro e dezembro de 2005.

Por questões de ordem operacional/logística, não foi possível dar continuidade ao monitoramento do poço de 53 m de profundidade relatado nos estudos de Gomes et al. (2001).

Considerações finais

Os resultados mostraram que o tebutiuron aplicado no Neossolo Quartzarênico e no Latossolo Vermelho Distrófico psamítico, ora estudados, apresentou boa lixiviação através da camada de 50 cm. No entanto, seu potencial de lixiviação no primeiro é cerca de 6,7 vezes maior em relação ao segundo solo.

Os teores mais baixos de matéria orgânica e de argila do Neossolo Quartzarênico, influenciadores nos valores de condutividade hidráulica,

parecem ser os parâmetros determinantes na lixiviação mais elevada do tebutiuron nesse solo, comparado ao Latossolo Vermelho Distrófico psamítico.

A porosidade total não mostrou ser um parâmetro de influência no processo de movimentação do tebutiuron no solo, uma vez que não apresentou diferença significativa nos dois solos estudados.

Considerando-se os dois tipos de solos estudados, a lixiviação de tebutiuron foi inversamente proporcional aos teores de carbono orgânico e argila e diretamente proporcional à condutividade hidráulica.

A ausência do tebutiuron na água de sete locais amostrados em 2003, 2004 e 2005 na Microbacia do Córrego do Espreado mostra seu dinamismo no ambiente e, conseqüentemente, a importância de dar prosseguimento às investigações sobre sua ocorrência em áreas de uso intensivo de cana-de-açúcar, onde é comumente usado.

Os resultados do presente trabalho mostram a necessidade de se aprofundar os estudos em relação à lixiviação do herbicida tebutiuron em solos tropicais, sobretudo em solos arenosos, a exemplo dos que ocorrem na Microbacia do Córrego do Espreado e que são representativos das áreas de recarga direta ou afloramento do Aquífero Guarani no Brasil.

Referências

- BONATO, P. S.; LANCHOTE, V. L.; DREOSSI, S. A. C. High Performance performance Liquid liquid Chromatographic chromatographic screening and gas chromatography-mass spectrometry confirmation of tebutiuron residues in drinking water. **Journal of High Resolution Chromatography**, New York, v. 22, n. 4, p. 239-241, 1999.
- BOUMA, J. **Guide to the study of water movement in soil pedons above the water table**. Madison: University of Wisconsin, Extension Service, 1973. 194 p.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, DF: Embrapa Produção da Informação-SPI; Rio de Janeiro: Embrapa Solos-CNPS, 1999b. 412 p.
- EMBRAPA. **Impacto ambiental e implicações sócio-econômicas da agricultura intensiva em água subterrânea**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 1999a. 36 p. Relatório técnico.

- FERNANDES, B.; GALLOWAY, H. M.; BRONSON, R. D.; MANNERING, J. V. Condutividade hidráulica do solo saturado em três sistemas de manejo. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 30, p. 232-241, 1983.
- FERRACINI, V. L.; QUEIROZ, S. C. N. de; GOMES, M. A. F.; CERDEIRA, A. L.; PEREIRA, A. S.; SOUZA, M. D. de; SANTOS, G. L. dos. **Monitoramento do herbicida tebutiuron em água subterrânea na microbacia do Córrego Espreado, região de Ribeirão Preto, SP**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2006. 10 p. (Embrapa Meio Ambiente. Documentos, 54).
- GOMES, F. P. **Curso de estatística experimental**. 11. ed. Piracicaba: Nobel, 1985. 466 p.
- GOMES, M. A. F.; SPADOTTO, C. A.; LANCHOTTE, V. L. Ocorrência do herbicida tebutiuron na água subterrânea da microbacia do Córrego do Espreado, Ribeirão Preto - SP. **Pesticidas; Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 11, p. 65-76, 2001.
- GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Elmsford, v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.
- KOSKINEN, W. C.; STONE, D. M.; HARRIS, A. R. Sorption of hexazinone, sulfometuron methyl, and tebutiuron on acid, low base saturated sands. **Chemosphere**, [Oxford], v. 32, n. 9, p. 1681-1689, 1996.
- MATALLO, M. B.; SPADOTTO, C. A.; LUCHINI, L. C.; GOMES, M. A. F. Sorption, degradation and leaching of tebutiuron and diuron in soil columns. **Journal of Environmental Science and Health**, New York, v. 40, p. 39-43, 2005.
- MATTOS, L. M.; SILVA, E. F. Influência das propriedades de solos e de pesticidas no potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas. **Pesticidas; Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 9, p. 103-124, 1999.
- MIKLÓS, A. A. W.; GOMES, M. A. F. **Levantamento semi-detalhado dos solos da bacia hidrográfica do Córrego Espreado, Ribeirão Preto/SP**. Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, 1996. 48 p. (Relatório técnico).
- NICHOLLS, P. H. Organic contaminants in soils and ground water. In: JONES, K. C. (Ed.). **Organic contaminants in the environment**. London: Elsevier Applied Science, 1991. p. 87-132.
- NICOLELLA, G. **Risco de contaminação do lençol freático pelo herbicida tebutiuron em cultura de cana-de-açúcar utilizando-se geoestatística e simulador CMLS**. 1999. 151 p. Tese (Doutorado) -Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1999.
- PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M. A. F.; DORNELAS DE SOUZA, M. D. de; CERDEIRA, A.; NICOLELLA, G.; MONTICELLI, A. Simulação do movimento de herbicidas utilizados no monocultivo de cana-de-açúcar em Areia Quartzosa da área de recarga do Aquífero Guarani (antigo Botucatu) em Ribeirão Preto, SP. **Revista Científica Rural**, Bagé, v. 3, n. 2, p. 11-19, 1998.

PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M. A. F.; SOUZA, M. D. de; DORNELAS DE SOUZA, M.; CERDEIRA, A.; NEVES, M. C.; NICOLELLA, G. **Estudos de simulação da movimentação vertical de herbicidas me solos com cana-de-açúcar na microbacia do Córrego do Espreado, Ribeirão Preto (SP)**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 1999. 44 p. (Embrapa Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa, 1).

SPADOTTO, C. A. Screening method for assessing pesticide leaching potential. **Pesticidas; Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, p. 69-78, 2002.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; HORNSBY, A. G. Pesticide leaching potential assessment in multi-layered soils. **Pesticidas; Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, p. 1-13, 2002.

WSSA. Weed Science Society of America. **Herbicide handbook**. 8. ed. Lawrence: Weed Science Society of America, 2002. 493 p.