

COMPORTAMENTO DO HERBICIDA HEXAZINONE EM ÁREA DE RECARGA DO AQUÍFERO GUARANI CULTIVADA COM CANA-DE-AÇÚCAR

Sonia C. N. Queiroz,* Vera L. Ferracini, Marco A. F. Gomes e Maria A. Rosa

Laboratório de Resíduos e Contaminantes, Embrapa Meio Ambiente, CP 69, 13820-000 Jaguariúna – SP, Brasil

Recebido em 27/3/08; aceito em 29/9/08; publicado na web em 2/2/09

THE BEHAVIOR OF HEXAZINONE HERBICIDE IN RECHARGE ZONE OF GUARANI AQUIFER WITH SUGARCANE CULTIVATED AREA. São Paulo state (Brazil) has an important area of sugarcane production, mainly for obtaining alcohol and sugar, where there is an intensive use of pesticides. An important recharge zone of Guarani aquifer, with supplies water for the local population, is located at Ribeirão Preto city, so the local behavior of pesticides must be investigated. The GUS index was obtained by using the parameters Koc and half-life for hexazinone herbicide, determined in representative soil of this region. This study has demonstrated that there is potential risks of hexazinone leaching to ground water, indicating that this herbicide must be monitored in ground water.

Keywords: pesticides; sugarcane; hexazinone.

INTRODUÇÃO

O Aquífero Guarani é a principal reserva subterrânea de água doce da América do Sul e um dos maiores sistemas aquíferos do mundo, ocupando uma área total de 1,2 milhões de km² na Bacia do Paraná e parte da Bacia do Chaco-Paraná. Estende-se pelo Brasil (840.000 km²), Paraguai (58.500 km²), Uruguai (58.500 km²) e Argentina, (255.000 km²). Sua maior ocorrência se dá em território brasileiro (2/3 da área total) abrangendo os estados de Goiás, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. As áreas de afloramento (ou de recarga) do aquífero no Brasil compreendem mais de 100.000 km² e são áreas onde a água das chuvas infiltra para as camadas profundas do solo, atingindo a zona saturada. O Aquífero Guarani possui água de excelente qualidade, sendo extraída através de poços semi-artesianos e utilizada no abastecimento de centenas de cidades de médio e grande porte.¹

A região de Ribeirão Preto, localizada no estado de São Paulo, é um dos pólos produtores de cana-de-açúcar, que contribui com cerca de 30% do açúcar e do álcool produzidos no país.² A microbacia do córrego Espreado, localizada nesta região, é uma das áreas de afloramento do Aquífero Guarani e onde a aplicação de agrotóxicos é intensiva.

Depois da aplicação de um herbicida, vários processos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos determinam seu comportamento. O destino de herbicidas no ambiente é governado por processos de retenção (adsorção, absorção), de transformação (decomposição, degradação) e de transporte (deriva, volatilização, lixiviação, escoamento superficial), e por interações desses processos. Além da variedade de processos envolvidos na determinação do destino ambiental de herbicidas, diferenças nas estruturas e propriedades das substâncias químicas e, nas características e condições ambientais, podem afetar esses processos. Condições meteorológicas, composição das populações de microrganismos no solo, presença ou ausência de plantas, localização do solo na topografia, e práticas de manejo dos solos podem também afetar o destino de herbicidas no ambiente.³

Como o hexazinone é amplamente aplicado nessa área de recarga do Aquífero Guarani e seu comportamento é ainda pouco conhecido nas condições brasileiras, a avaliação mais detalhada do uso desse

herbicida no ambiente é imprescindível.

Assim, este trabalho teve o objetivo de determinar os parâmetros físico-químicos: Koc (coeficiente de adsorção ao carbono orgânico) e a meia-vida, em solo representativo da região de Ribeirão Preto. Com estes dados calculou-se o índice de GUS,⁴ que é uma ferramenta auxiliar para a identificação de pesticidas a serem priorizados nas atividades de monitoramento ambiental *in loco*.⁵

PARTE EXPERIMENTAL

Padrão do herbicida e solventes

O hexazinone (3-ciclo-hexil-6-dimetilamino-1-metil-1,3,5-triazina-2,4 (1*H*,3*H*)-diona (99,9%) foi doado pela DuPont. Os solventes utilizados para extração foram grau P.R. e para análise cromatográfica o metanol utilizado foi grau HPLC.

Cromatógrafo líquido de alta eficiência

Foi utilizado um cromatógrafo líquido da Agilent, modelo 1100; constituído de uma bomba quaternária, autoamostrador, desgaseificador e um detector espectrofotométrico de absorção no UV/Vis, de comprimento de onda variável.

Amostras de solo

O solo selecionado para estudo foi o Latossolo Vermelho Distrófico psamítico (LVdq), que é representativo da área da Região de Ribeirão Preto/SP.

Método para a determinação do hexazinone em solo

O método utilizado para a extração do hexazinone foi o descrito por Queiroz *et al.*⁶ Resumidamente, neste método amostras de solo são extraídas com metanol, os extratos filtrados, evaporados em rotavapor e ressuspensos em fase móvel para posterior análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), usando coluna de fase-reversa, C-18, fase móvel metanol/água 70:30, v/v, detecção e quantificação a 247 nm.

*e-mail: sonia@cnpma.embrapa.br

Estudos de adsorção-dessorção

As amostras de solo, retiradas das camadas de 0-10 cm e 10-20 cm de profundidade do perfil, foram secas em temperatura ambiente e passadas em peneira de 2,0 mm de malha.

Soluções de hexazinone foram preparadas em cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹ e adicionadas a 5 g de solo, em tubos cônicos de 50 mL providos de tampas. A cada tubo foram adicionados 25 mL da solução de cloreto de cálcio contendo o padrão de hexazinone, de modo que as concentrações finais fossem: 0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,2; 0,5; 1,0 e 1,6 µg mL⁻¹, em triplicata. Os frascos foram agitados por 24 h em um agitador orbital a 25 °C e 170 rpm. Após este tempo de equilíbrio, a solução foi centrifugada a 3000 rpm por 15 min. O sobrenadante foi removido e filtrado em membrana filtrante de 47 mm de diâmetro e porosidade 0,45 µm e analisado por CLAE. Utilizou-se a coluna Octadecyl (C-18) de 250 mm x 4,6 mm x 5 µm; fase móvel metanol/água (50:50, v/v), vazão de 1,0 mL min⁻¹ e volume de injeção 100 µL. A diferença entre as concentrações inicial e a encontrada foi considerada como devida à adsorção de hexazinone ao solo.

Para avaliação da dessorção, os frascos dos quais se retiraram todo o sobrenadante foram pesados e outros 25 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ foram adicionados. As concentrações do hexazinone foram determinadas e os resultados foram expressos como quantidade adsorvida ou dessorvida por grama de solo. O coeficiente de distribuição (K_f) foi estimado pelo modelo de Freundlich⁷ e normalizado pela Equação 1:

$$K_{oc} = (K_f / \% \text{ carbono orgânico}) \times 100 \quad (1)$$

Determinação da meia-vida do hexazinone no solo

As determinações das meia-vidas do hexazinone foram feitas nas profundidades 0-10 cm e 10-20 cm. Para isso, as amostras de solo foram secas e peneiradas em uma malha de granulometria de 2 mm (mesh 20). A seguir foram pesadas 20 g de amostra de solo em placas de Petri, à temperatura ambiente. O solo foi tratado com o herbicida hexazinone a uma concentração semelhante à dose de campo recomendada (2,5 kg ha⁻¹), usando, com auxílio de uma pipeta calibrada, 1 mL de uma solução metanólica do produto comercial Velpar-k (doador pela DuPont), a uma concentração de 100 µg L⁻¹. Desta forma, cada amostra continha 5 mg kg⁻¹ do produto, sendo 0,66 mg kg⁻¹ de hexazinone e 2,34 mg kg⁻¹ de diuron. Para o cálculo da concentração do produto no solo considerou-se a densidade do solo 0,961 g cm³ e profundidade 5 cm. O produto formulado foi utilizado em vez do padrão para simular as condições de campo.

As amostras de solo foram incubadas a 25 °C, em estufa calibrada com temperatura controlada, mantendo-se a umidade a 80% da capacidade de campo durante todo o período do experimento através de pesagens periódicas, uma vez por semana, repondo-se o nível de umidade quando necessário.

Finalizado o respectivo tempo de incubação, amostras foram congeladas (-18 °C) até a extração e análise cromatográfica do herbicida. Todas as análises foram conduzidas em triplicata.

A partir das concentrações de cada herbicida, determinadas cromatograficamente, nos diferentes tempos de incubação, foram calculadas as vidas médias através da Equação 2, de primeira ordem:

$$C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (2)$$

onde: C = concentração após tempo t; C₀ = concentração inicial.

Estudo do potencial de contaminação (método de GUS)

A avaliação do potencial de contaminação de água subterrânea pelos agrotóxicos foi realizada utilizando-se o método proposto por GUS.⁴ Esse método calcula o índice de GUS para um dado princípio ativo mediante o fornecimento de valores de coeficiente de adsorção ao carbono orgânico (K_{oc}) e de meia-vida (t_{1/2}) do produto no solo, os quais são posteriormente aplicados à fórmula do índice de GUS. Uma vez determinado o índice de GUS, os agrotóxicos são classificados em função dos seguintes critérios: não sofre lixiviação (GUS ≤ 1,8); faixa de transição (1,8 < GUS < 2,8) e, provável lixiviação (GUS ≥ 2,8).

O índice de GUS é calculado de acordo com a Equação 3:

$$GUS = \log(t_{1/2} \text{ solo}) \times (4 - \log(K_{oc})) \quad (3)$$

em que: t_{1/2} = meia-vida do produto no solo; K_{oc} = coeficiente de adsorção à matéria orgânica no solo.

O valor de GUS serve como uma ferramenta auxiliar para a identificação de agrotóxicos a serem priorizados nas atividades de monitoramento ambiental *in loco*.⁵ Este método é amplamente utilizado pela *Environmental Protection Agency-EPA*, dos EUA e outros organismos de proteção ambiental internacionais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos de adsorção-dessorção

A adsorção/dessorção do hexazinone foi determinada usando-se a relação logarítmica de Freundlich (Equação 4) e também a relação linear entre as concentrações de herbicida no solo (X/M) e na água (C_e):

$$X/M = K \cdot C_e \quad (4)$$

onde, K ou K_f são os coeficientes de adsorção (sendo K_f o coeficiente de Freundlich).

Os valores de C_e e X/M são determinados por CLAE empregando-se diferentes concentrações iniciais de herbicida.

As Figuras 1-6 apresentam os gráficos das isotermas de adsorção/dessorção para o herbicida no solo, nas profundidades de 0-10 cm e 10-20 cm, nas formas linearizadas (Freundlich), Figuras 1, 2, 4 e 5, e não linearizadas, Figuras 3 e 6. A Tabela 1 apresenta as constantes de Freundlich obtidas a partir das Figuras 1, 2, 4 e 5, cujos resultados descrevem o comportamento do hexazinone no Latossolo Vermelho Distrófico psamítico (LVdq).

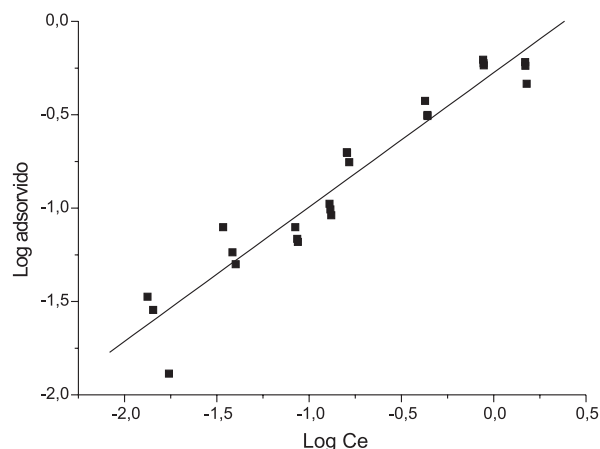


Figura 1. Isoterma de adsorção linearizada; camada 0-10 cm

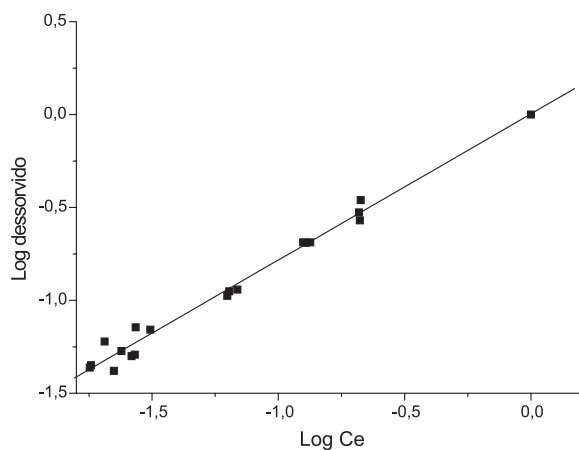


Figura 2. Isoterma de dessorção linearizada; camada 0-10 cm

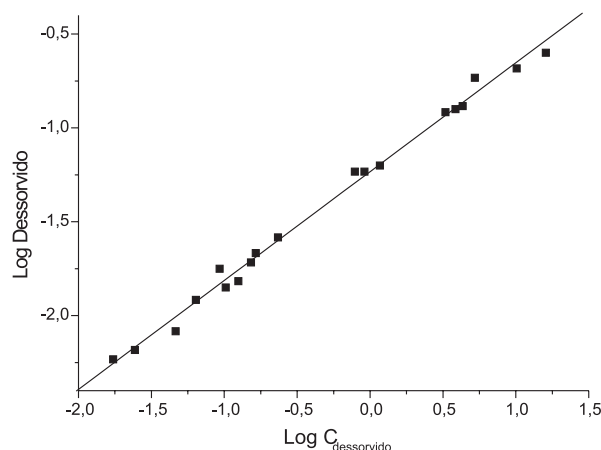


Figura 5. Isoterma de dessorção linearizada; camada 10-20 cm

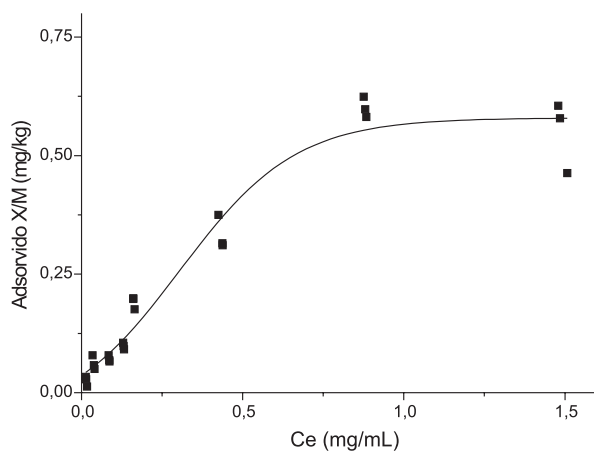


Figura 3. Isoterma de adsorção não linearizada; 0-10 cm

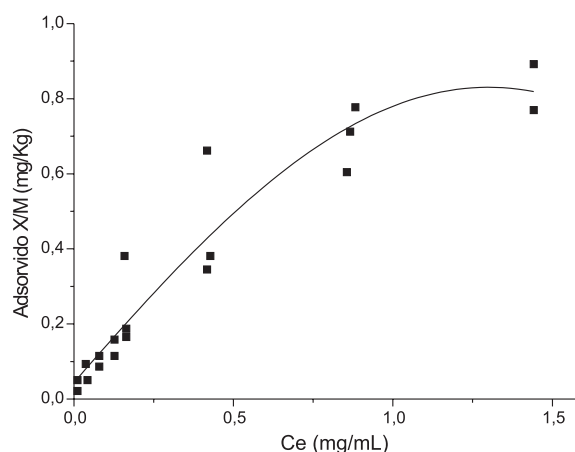


Figura 6. Isoterma de adsorção não linearizada; 10-20 cm

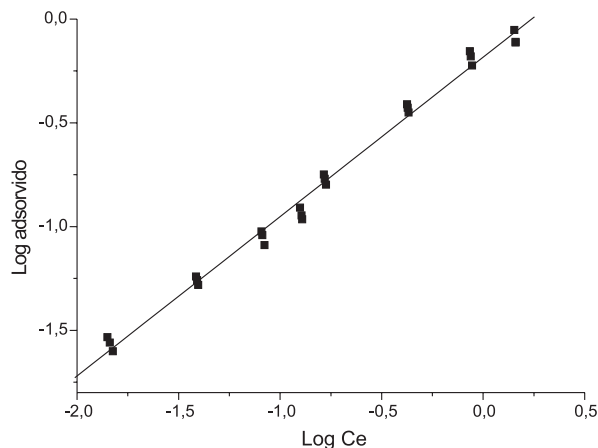


Figura 4. Isoterma de adsorção linearizada; camada 10-20 cm

Utilizando-se a relação de Freundlich (Figura 1), verifica-se que K_f na camada 0-10 cm ($K_f = 0,53$) foi menor que na camada 10-20 cm (Figura 4, $K_f = 0,66$). Esses valores estão de acordo com a literatura, que relata valores de K_f de 0,13 a 1,58 para hexazinone em seis tipos de solos brasileiros.⁸ A correlação linear (r^2) nas isotermas de adsorção variou de 0,92 a 0,99, indicando que o modelo matemático é adequado. Analisando-se os valores de K_f de dessorção (Figuras 2 e 6), verifica-se que o herbicida dessorve mais na camada 0-10 cm ($K_f = 1,002$) que na camada 10-20 cm ($K_f = 0,69$). Isso significa que o hexazinone será lixiviado para camadas inferiores do solo, podendo chegar ao lençol freático.

O valor do K_{oc} , também foi estimado segundo Briggs,⁹ que pressupõe que a sorção no solo de um composto não ionizado tende a aumentar com a lipoflicidade (log de Kow) da substância. O valor encontrado utilizando este procedimento foi de 25, o que está em concordância com o valor encontrado neste estudo (Tabela 1).

Estudo da meia-vida do herbicida no solo

Após as análises das amostras foram obtidas as curvas de regressão, utilizando o modelo exponencial. As Figuras 7A-B apresentam as curvas de regressão, as equações e o coeficiente de determinação,

Tabela 1. Constantes de Freundlich obtidas a partir dos gráficos

LVdq (0-10 cm)	ADSORÇÃO	DESSORÇÃO
Log K_f	-0,2746	0,0012
1/n	0,7196	0,7848
K_f	0,53	1,002
Koc	29,1	55,0
LVdq (10-20 cm)	ADSORÇÃO	DESSORÇÃO
Log K_f	-0,1831	-0,1607
1/n	0,7685	1,0681
K_f	0,66	0,69
Koc	23,5	37,9

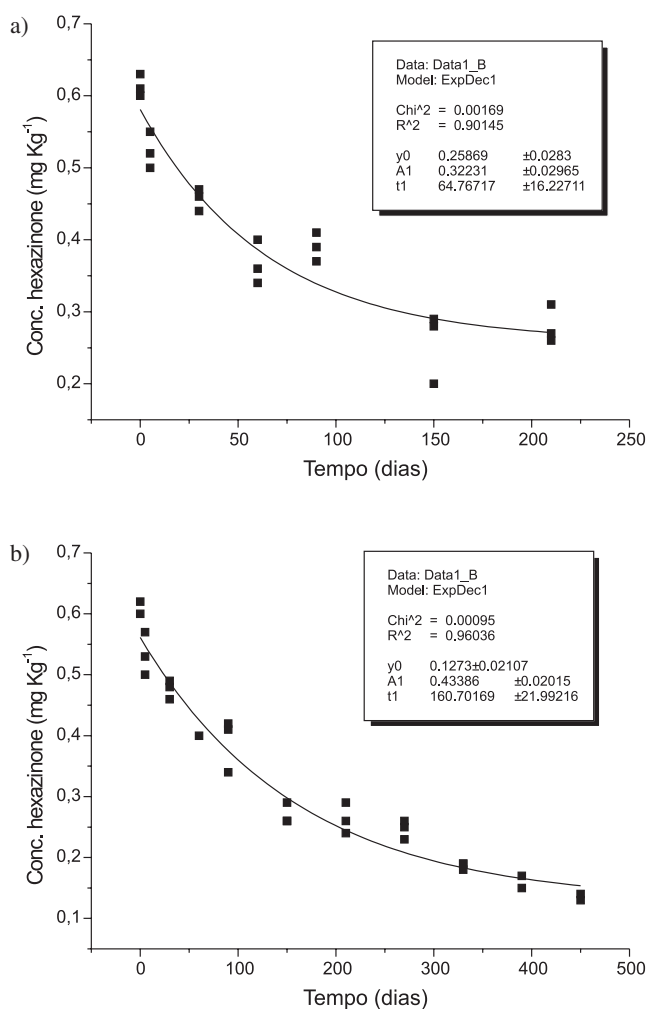


Figura 7. Gráficos de dissipação do hexazinone em solo. A) 0-10 cm, B) 10-20 cm

para as profundidades 0-10 e 10-20 cm. A Tabela 2 apresenta os valores das meia-vidas de dissipação para o hexazinone.

Pode-se observar que o tempo de meia-vida no solo aumenta com a profundidade. Isso ocorre provavelmente devido à menor atividade microbiológica, que é o principal fator de dissipação do hexazinone no solo.¹⁰

Tabela 2. Meia-vidas do hexazinone em diferentes profundidades

Profundidade (cm)	T _{1/2} Hexazinone (dias)
0-10	125
10-20	145

Os valores obtidos estão em consonância com a literatura, que descreve uma variação grande dependendo do tipo de solo e das condições ambientais, t_{1/2} varia de 11 a 180 dias, sendo uma vida média típica do hexazinone em solo 90 dias.¹¹⁻¹⁴ A grande variação nos valores de t_{1/2} descritos na literatura confirma a necessidade de se determinar este parâmetro nas condições ambientais onde se deseja estudar o comportamento do agrotóxico.

Índice de GUS

Os valores de índice de GUS, calculados com os valores encontrados para Koc do hexazinone no solo estudado, são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Índice de GUS para o herbicida hexazinone em diferentes profundidades

Profundidade (cm)	t _{1/2} Hexazinone (dias)	Koc	GUS
0-10	125	29,1	5,3
10-20	145	23,5	5,7

Os resultados encontrados no solo estudado demonstram que o hexazinone possui potencial de contaminação de águas subterrâneas, uma vez que o índice de GUS é $\geq 2,8$, indicando provável lixiviação.

CONCLUSÕES

Embora existam dados na literatura para este herbicida, o estudo do seu comportamento nas condições brasileiras é de grande importância, pois os parâmetros de meia-vida e Koc podem alterar, dependendo do tipo de solo. Os resultados encontrados no solo estudado demonstram que o hexazinone possui potencial para contaminação de águas subterrâneas, uma vez que o índice de GUS é $\geq 2,8$. Assim, recomenda-se que este herbicida seja priorizado em programas de monitoramento ambiental a fim de garantir a qualidade e segurança das águas consumidas pela população desta região.

AGRADECIMENTOS

À Fapesp pelo suporte financeiro do projeto.

REFERÊNCIAS

1. São Paulo, Secretaria de Estado do Meio Ambiente; *Aquífero Guarani*, http://www.ambiente.sp.gov.br/aquifero/principal_aquifero.htm, acessada em Março 2008.
2. Picoli, M. C. A.; dos Anjos, C. S.; Rosa, V. G. C.; Rizzi, R.; Rudorff, B. F.; *Anais do 12º. Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*, Goiânia, Brasil, 2005.
3. Spadotto, C. A.; *Comportamento e Destino Ambiental de Herbicidas*, Comitê de Meio Ambiente, Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2002, <http://www.cnpma.embrapa.br/herbicidas/>, acessada em Março 2008.
4. Gustafson, D. I.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1989**, 8, 339.
5. Ferracini, V. L.; Pessoa, M. C. P. Y.; Silva, A. S.; Spadotto, C. A.; *Pesticidas: Rev. Ecotoxicol. Meio Amb.* **2001**, 11, 1.
6. Queiroz, S. C. N.; Ferracini, V. L.; Rosa, M. A.; Cerdeira, A. L.; *Bol. Pesq. Desenvol.* **2007**, 47, 1, <http://www.cnpma.embrapa.br/public/>, acessada em Março 2008.
7. Basiley, G. W.; White, J. L.; *Residue Rev.* **1970**, 32, 29.
8. Oliveira Jr., R. S.; Koskinen, W. C.; Ferreira, F. A.; *Weed Res.* **2001**, 41, 97.
9. Briggs, G. G.; *J. Agric. Food Chem.* **1981**, 29, 1050.
10. Neary, D. G.; Bush, P. B.; Michael, J.; Douglass, J. E.; *Weed Sci.* **1983**, 31, 543.
11. Gaskin, R. E.; Zabiewick, J. A.; *Proceedings of the 39th New Zealand Weed and Pest Control Conference*, Palmerston North, New Zealand, 1986.
12. Khan, M. A.; Liang, T.; *Environ. Manage.* **1989**, 13, 233.
13. Michael, J. L.; Neary, D. G.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1993**, 12, 405.
14. Ahrens, W. H., ed.; *Herbicide Handbook*, 7th ed., Weed Science Society of America: Champaign, 1994.