

ADSORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DE CHLORSULFURON EM LATOSSOLOS

Alexandre Ravelli¹
Lucca Calamai²
Otorrino Pantani²
Marcos Gervasio Pereira³

RESUMO

Com o objetivo de avaliar a adsorção e a lixiviação do herbicida chlorsulfuron, foram realizados ensaios em colunas de solo com amostras de Latossolos durante o ano de 1995. Para a avaliação da lixiviação foram utilizadas amostras do horizonte superficial (A) e para a adsorção amostras dos horizontes superficial e subperifical (B). Os resultados demonstraram uma elevada adsorção ($K_d = 0,94$ a $16,00 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$), atribuível ao alto conteúdo de matéria orgânica e a presença de óxidos de Fe e Al. A maior lixiviação do herbicida ocorreu nas amostras com menor poder de adsorção, demonstrando que, para solos tropicais, a mobilidade do chlorsulfuron apresenta comportamento similar ao observado nos solos de clima temperado.

Palavras-chaves: movimento, herbicida, solos tropicais

ABSTRACT

ADSORPTION AND LEACHING OF CHLORSULFURON IN BRAZILIAN OXISOILS

To evaluate chlorsulfuron adsorption and leaching a study in soil columns with Oxissol soil samples was carried out in 1995. Chlorsulfuron leaching was evaluate in surface (A horizon) soil samples and the adsorption in surface and subsurface (B horizon) soil samples. The results demonstrated a high adsorption ($K_d = 0.94$ to $16.00 \text{ dm}^3 \text{ kg}^{-1}$), attribute to organic matter content and iron and aluminun oxide. The highest herbicide leaching occurred in samples with lower adsorption, demonstrating that for tropical soils, chlorsulfuron mobility presents similar behavior as observed in soils of temperate climate.

Key words: movement, herbicide, tropical soils

¹Pós-Graduação do Curso de Ciência del Suolo e Nutrizione della Pianta, Università di Firenze

²Dipartimento di Scienza del Suolo e Nutrizione della Pianta, Università di Firenze

³Depto de Solos, Instituto de Agronomia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Recebido para publicação em 2003.

INTRODUÇÃO

O destino de um herbicida, no sistema geosférico, depende de fatores como mobilidade, degradação e volatilização (Arnold & Briggs, 1990). A mobilidade é determinada pelas características do solo e pelas propriedades físico-químicas do herbicida e condições climáticas, que regulam os fenômenos de adsorção, dessorção, difusão e transporte na fase aquosa.

Entre os herbicidas introduzidos no comércio,

as sulfoniluréias apresentam alto potencial de uso pelas suas características toxicológicas e agronômicas (Blair & Martin, 1988; Ravelli, 1997). Dentre as sulfoniluréias, o herbicida chlorsulfuron 2-cloro-N-[[[4-metoxil-6metil-1,3,5-triazin-2-il) amino] carbonil] benzosulfonamida (Figura 1) foi o primeiro membro desta família a ser utilizado como dessecante, sendo caracterizado por uma elevada atividade biológica em baixas doses de aplicação (4-60 g/ha) (Hay, 1990).



Figura 1. Fórmula estrutural do Chlorsulfuron.

Figure 1. Chlorsulfuron structural form.

O pH do meio influencia fortemente a solubilidade deste herbicida em água, ou seja, valores de pH mais elevados promovem o aumento da fração da molécula na forma aniônica. Desta forma, esta característica influi nas taxas de adsorção/dessorção e na mobilidade do herbicida (Shea, 1996; Smit & Cairns, 2001). O efeito residual do chlorsulfuron tem induzido freqüentemente, o aparecimento de toxicidade nas culturas em sucessão, mesmo depois de alguns meses após sua aplicação (Moyer et al., 1990).

O coeficiente de distribuição (K_d) e a equação de Freundlich são usados, com freqüência, na descrição da distribuição do herbicida chlorsulfuron entre as fases líquida e sólida do solo no equilíbrio (Thirunarayanan et al., 1985; Walker et al., 1989; 1991; Sarmah et al., 2000). A adsorção

de chlorsulfuron mostra-se também dependente do conteúdo de matéria orgânica e de os óxidos de ferro e alumínio do solo (Businelli, 1985; Walker et al., 1989; Ravelli, 1996).

O presente trabalho teve como objetivo, fornecer informações sobre a adsorção e a mobilidade do herbicida chlorsulfuron em três diferentes Latossolos.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras provenientes de três Latossolos (Tabela 1) classificados conforme Embrapa (1999).

Tabela 1. Classificação dos solos utilizados e local de coleta

Table 1. Soil classification of used soils and place of origin

LA	LATOSSOLO AMARELO	Resende, RJ
LB	LATOSSOLO BRUNO	São José dos Pinhais, PR
LVA	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	Campina Grande do Sul, PR

As amostras foram coletadas segundo as normas preconizadas por Lemos & Santos (1996). Após seco ao ar, o material foi destorroado e passado por peneiras de 2 mm de diâmetro de abertura de malha, obtendo-se assim a terra fina

seca ao ar (TFSA). A caracterização química e física das amostras (Tabela 2) foi realizada segundo Embrapa (1997). Além destes parâmetros foram calculadas a soma de bases (Valor S), o valor T e a capacidade de troca catiônica (CTC) das amostras.

Tabela 2. Características físicas e químicas dos solos

Table 2. Soil physical and chemical characteristics

Perfil	LA		LB		LVA	
	A	B	A	B	A	B
Horizonte	A	B	A	B	A	B
Profundidade (m)	0-0,3	0,5-2,0	0-0,4	1,0-2,0	0-0,15	0,7-1,5
Argila (g kg ⁻¹)	440	470	480	610	480	560
Silte (g kg ⁻¹)	110	90	240	120	250	200
Areia (g kg ⁻¹)	460	440	280	270	270	240
pH (1:2,5) água	5,7	4,8	4,4	5,4	5,2	5,2
pH (1:2,5) KCl 1mol L ⁻¹	4,5	3,5	3,9	5,3	4,2	4,3
Ca ²⁺ + Mg ²⁺ (mmol _c /kgTFSA)	51	10	3	1	54	10
Valor S (mmol _c /kgTFSA)	51,4	10,2	4,8	1,6	56,4	10,7
Valor T (mmol _c /kgTFSA)	120,4	63,2	256,8	34,6	193,4	49,7
C (g kg ⁻¹)	13,3	3,5	53,7	6,3	42,7	5,7
CTC (mmol _c /kg argila)	-	100,2	-	6,1	-	39,9

A metodologia utilizada para a determinação do coeficiente de distribuição foi a de Walker et al. (1989) modificada, ou seja, somente a fase cromatográfica foi alterada nos eluentes e proporções. Cada prova foi submetida a três repetições.

As provas de percolação foram conduzidas à temperatura ambiente (20°±2°C), usando-se colunas com diâmetro de 6 cm e comprimento de 35 cm. As amostras de terra foram colocadas em bandejas plásticas, adicionando-se água e homogeneizando-se o material até obter-se um valor de umidade correspondente a uma tensão de -0,3 MPa. Este procedimento foi realizado com objetivo de evitar a estratificação do material durante o preenchimento das colunas.

Após o preenchimento, as colunas foram umedecidas, com o auxílio de uma proveta de 100 mL, com água deionizada até alcançarem o teor correspondente ao potencial matricial de -0,03 MPa, aproximadamente o da capacidade de campo. Sobre a superfície das colunas, adicionou-se uma quantidade de terra previamente tratada com

chlorsulfuron, correspondendo à dose de 32 g ha⁻¹ do princípio ativo como produto comercial Glean 75DF®, o qual apresenta 75 % de chlorsulfuron. O líquido percolante utilizado foi água destilada em quantidade correspondente a uma chuva de 86 mm.

Ao término da prova a coluna foi desmontada, coletando-se estratos de 0–5, 5–10, 10–20 e 20–30 cm. Cada prova foi submetida a cinco repetições.

O chlorsulfuron foi extraído das amostras segundo o método de Klaffenbach & Holland (1993) modificado. Foram usadas minicolunas preparativas C18 do tipo cartucho (500 mg de adsorvente / 3 ml volume) para a pré-concentração da amostra, no lugar dos discos de teflon empregados no método original. O resíduo da extração foi seco em rotovapor e, após isto, solubilizado com 1 ml da fase móvel e analisado em HPLC. Os dados cromatográficos e espectrais foram recolhidos e elaborados com o software Omega 2.60. Foi usada uma coluna Violet C18 de 25 cm, 5 mm, com fluxo de 1,0 ml/min; com “loop” fixo de 20 ml; tempo de eluição de 15 min; com eluição a gradiente; sendo a fase móvel constituída por CH₃CN e H₂O

a pH 2 por H₃PO₄, em diferentes proporções : a) 1: 53% CH₃CN, 47% H₂O a pH 2 com H₃PO₄ por 3 min; b) 2: 76% CH₃CN, 24% H₂O a pH 2 com H₃PO₄ por 2 min, curva 1/4 (Yost et al., 1990); c) 3: 76% CH₃CN, 24% H₂O a pH 2 com H₃PO₄ por 0,5 min; d) 4: 53% CH₃CN, 47% H₂O a pH 2 com H₃PO₄ por 2,5 min, curva 7 (Yost et al., 1990); e) 5: 53% CH₃CN, 47% H₂O a pH 2 com H₃PO₄ por 7 min. Foi utilizado detector com comprimento de onda de 230 nm. O tempo de retenção para o chlorsulfuron foi de 3,9 min. Cada determinação foi realizada em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observou-se alta afinidade de adsorção entre os solos estudados e o herbicida chlorsulfuron (Tabela 3). Os valores de K_d variaram entre 0,94 e 16,00 cm³ g⁻¹ e são aproximadamente 10 vezes superiores aos encontrados para solos de clima temperado (Thirunarayanan et al., 1985; Walker et al., 1989; Nicholls & Evans, 1991). A maior adsorção de chlorsulfuron foi verificada no horizonte A do LB, sendo observada a diminuição da adsorção com o aumento do pH dos solos. Uma possível explicação para esse comportamento está relacionada à constante de dissociação do chlorsulfuron. Este herbicida é um ácido fraco com pKa 3,8; como o pH da suspensão da amostra citada é 4,4, muito próximo do valor do pKa do chlorsulfuron, isso pode ter favorecido a adsorção. Weber et al. (1969); Businelli, (1989) verificaram que quando pH do solo coincide com o pKa, muitos compostos orgânicos têm o seu máximo de adsorção.

Diferindo do comportamento observado para o horizonte B dos Latossolos, para LA verificou-se um maior valor de K_d no horizonte B. Este fato pode também ser decorrente dos baixos valores de pH (água e KCl 1mol L⁻¹) verificados neste horizontes.

Tabela 3. Valores do coeficiente de distribuição (K_d) do chlorsulfuron.

Table 3. Distribution chlorsulfuron coefficient value (K_d).

Amostras	K _d	
	Média ± Dev.St. (dm ³ kg ⁻¹)	CV (%)
LB, hor. A	16,00±0,07	0,44
LB, hor. B	1,08±0,02	1,85
LVA, hor. A	3,63±0,08	2,20
LVA, hor. B	1,27±0,06	4,72
LA, hor. A	0,94±0,01	1,06
LA, hor. B	2,38±0,02	0,84

Shea (1982, 1986) e Boggaard & Streibig (1988) constataram uma alta adsorção de chlorsulfuron em óxidos de Al e Fe e resinas aniônicas, indicando um alto potencial de adsorção deste herbicida em solos com elevado conteúdo de óxidos de Fe e Al. A elevada adsorção observada para os solos de clima tropical estudados pode ser atribuído a alta presença destes minerais em diferentes graus de cristalinidade.

Walker et al. (1989) constataram que o pH é um fator determinante na adsorção do chlorsulfuron em amostras de solo e apresentam a equação ($K_d = e^{(k_1 - k_2 \text{ pH})}$) correlacionando este fator com K_d encontrando valores 3,76 e 0,881, respectivamente, para k₁ e k₂. Na Tabela 4 observam-se os valores de 11,18 e 2,01, respectivamente, para k₁ e k₂, com coeficiente de correlação r = 0,871. Uma equação do mesmo tipo foi determinada correlacionando-se o percentual de carbono orgânico e K_d, estatisticamente significativo (P<0,01).

Tabela 4. Valores de correlações entre K_d do chlorsulfuron e características dos solos.

Table 4. Correlation values of soil characteristics and K_d chlorsulfuron.

Equações	r	nível de significância
$K_d = e^{(11,18 + 2,01 \text{ pH})}$	0,861	5
$K_d = e^{(-0,034 - 0,425 \% C^1)}$	0,847	5
$\ln K_d = 0,287 \% C - 1,394 \text{ pH} + 7,412$	0,999	1

¹% C = carbono orgânico

A tabela 5 apresenta o comportamento quanto a lixiviação do herbicida testado nas diferentes amostras. O total extraído do produto variou entre 67 e 73% para as amostras analisadas. A maior movimentação do herbicida ocorreu na amostra

LA; nesta amostra as maiores taxas de lixiviação foram verificadas nos primeiros estratos, podendo estar relacionada com o baixo conteúdo de matéria orgânica do material (13,3 g kg⁻¹).

Tabela 5. Percentagem de distribuição do chlorsulfuron nos estratos de terra e no percolado.

Table 5. Chlorsulfuron distribution in soil samples and leached.

Amostra Estrato	LB			LVA			LA		
	Média ⁽¹⁾	S ⁽²⁾	CV ⁽³⁾	Média ⁽¹⁾	S ⁽²⁾	CV ⁽³⁾	Média ⁽¹⁾	S ⁽²⁾	CV ⁽³⁾
00 – 05 cm	49,98	7,23	14,46	33,80	2,51	7,42	11,29	0,49	4,32
05 – 10 cm	10,13	1,23	12,16	14,36	2,05	14,25	12,63	1,82	14,40
10 – 20 cm	6,62	0,47	7,05	11,95	2,65	22,17	12,99	0,66	5,11
20 – 30 cm	6,65	0,88	13,27	7,62	1,93	25,38	30,37	4,23	13,92
Total na amostra	73,38	6,67	9,09	67,73	6,53	9,64	67,28	5,39	8,01
Total no percolado	18,11	3,94	21,77	21,05	4,37	20,76	29,96	2,44	8,15
Total extraído	91,49	2,94	3,21	88,78	6,60	7,43	97,24	5,07	5,21

⁽¹⁾Média de 5 repetições. ⁽²⁾Desvio padrão. ⁽³⁾Coefficiente de variação.

Diferindo destas as amostras (LB e LV), que possuem maior conteúdo de matéria orgânica, 53,7 e 42,7, respectivamente, foram as que apresentaram maior poder de adsorção, levando ao retardamento da lixiviação do produto. Isto faz com que cerca de 50,0% e 33,8% do herbicida fossem adsorvidos no primeiro estrato da coluna, respectivamente, amostras LB e LV.

De acordo com diferentes autores atribui-se ao conteúdo de matéria orgânica, à variação em profundidade do chlorsulfuron (73,38% para a amostra LB). Embora a migração de um agroquímico em colunas não possa reproduzir os dados obtidos no campo, como aqueles obtidos com o uso de lisímetros, os dados demonstram que reduções da dose do herbicida na solução do solo foram devido

ao forte poder adsorvente destes solos (K_d entre 6,60 e 0,61 $\text{dm}^3 \text{kg}^{-1}$). Tal redução é mais evidente nas amostras do horizonte A do solo LB com maior conteúdo de matéria orgânica em relação as demais amostras.

CONCLUSÃO

Os Latossolos estudados apresentaram uma elevada adsorção ($K_d = 0,94$ a $16,00 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), atribuível ao alto conteúdo de matéria orgânica e à presença de óxidos de Fe e Al.

O chlorsulfuron mostrou-se móvel nos solos tropicais, comportamento similar ao observado em solos temperados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARNOLD, D. J & BRIGGS, G. G. Fate of pesticides in soil: Predictive and practical aspects. In: **Environmental fate of pesticides**. Edited by Huston, D. H & Roberts, T. R., New York, USA, p. 101-122. 1990
- BLAIR, E.M. & MARTIN, T.D. A review of the activity, fate and mode of action of sulfonylurea herbicides. **Pesticide Science**. n. 22, p.195-219, 1988.
- BOGGAARD, O. K & STREIBIG, J. C. Chlorsulfuron adsorption by humic acid, iron oxides, and montmorillonite. **Weed Science**, n. 36, p.530-534, 1988.
- BUSINELLI, M. Il controllo degli inquinanti in agricoltura: gli inquinanti organici. In: **Chimica del suolo**. Coord. Sequi, P. Bologna, p.579-608, 1991.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas em Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, EMBRAPA/CNPQ, 1997. 247p.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisas em Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 1999. 412p.
- KLAFFENBACH, P. & HOLLAND, P. T. Analysis of sulfonylurea herbicides by gas-liquid chromatography. 2. Determination of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl in soil and water samples. **J. Agric. Food Chem.**, n.41, p. 396-401, 1993.
- LEMONS, R. C & SANTOS, R. D. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 3 ed. Viçosa. 1996.
- NICHOLLS, P.H. & EVANS, A. A. Sorption of ionisable organic compounds by field soils. Part 1: Acids. **Pesticides Science**, n.33, p. 319-330, 1991.
- MOYER, J. R.; ESAU, R. & KOZUB, G. C. Chlorsulfuron persistence and response of nine rotational crops in alkaline soils of southern Alberta. **Weed Technology**, n.4, p. 543- 548, 1990.
- RAVELLI-NETO, A. **Comportamento dell'erbicida chlorsulfuron nei suoli tipici del sud e sud-est del Brasile**. Università di Firenze. 1996. 204p. (Dissertação de Doutorado). Florença, Itália.
- RAVELLI, A.; PANTANI, O.; CALAMAI, L. & FUSI, P. Rates of chlorsulfuron degradation in three Brazilian oxisols. **Weed Research**, n.37, p.51-59, 1997.
- SARMAH, A.K.; KOOKANA, R.S. & ALSTON, A. M. Leaching and degradation of triasulfuron, metsulfuron-methyl, and chlorsulfuron in alkaline soil profiles under field conditions. **Australian Journal of Soil Research**. n.38, p.617-631, 2000.
- SHEA, P. J. Soil adsorption characteristics of chlorsulfuron. Proc. North Cent. **Weed Control**, n.37, p. 54, 1982.
- SHEA, P. J. Chlorsulfuron dissociation and adsorption on selected adsorbents and soils. **Weed Science**, n. 34, p. 474-478, 1986.
- SMIT, J.J & CAIRNS, A.L.P. Resistance of *Raphanus raphanistrum* to chlorsulfuron in the Republic of South Africa. **Weed Research**. n.41, p.41-47, 2001.

THIRUNARAYANAN, K.; ZIMDAHL, R.L. & SMIKA, D. Chlorsulfuron adsorption and degradation in soil. **Weed Science**. n.33, p. 558-563, 1985.

WALKER, A.; COTTERILL, E. G. & WELCH, S. J. Adsorption and degradation of chlorsulfuron and metsulfuron-methyl in soils from different depths. **Weed Research**, n. 29, p.281-287, 1989

WEBER, J. B.; WEED, S. B & WARD, T. M. Adsorption of s-triazines by soil organic matter. **Weed Science**, n.17, p. 417-421, 1969.

YOST, R. W.; ETTRE L. S. & CONLON R. D. **Introduzione pratica alla cromatografia in fase liquida (HPLC)** 2.ed. Roma, Morgan Edizioni Tecniche. 1990.