UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

JEANE GISELE FRANCISCO

Estudo de mineralização, degradação, sorção - dessorção e lixiviação do herbicida aminociclopiraclor em solos brasileiros

Piracicaba

2014

JEANE GISELE FRANCISCO

Estudo de mineralização, degradação, sorção - dessorção e lixiviação do herbicida aminociclopiraclor em solos brasileiros

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisielo

Piracicaba

2014

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Francisco, Jeane Gisele

Estudo de mineralização, degradação, sorção - dessorção e lixiviação do herbicida aminociclopiraclor em solos brasileiros / Jeane Gisele Francisco; orientador Valdemar Luiz Tornisielo. - - Piracicaba, 2014.

78 f.: il.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Contaminação 2. Degradação do solo 3. Ecotoxicologia 4. Espectrometria 5. Herbicidas – Dinâmica 6. Solos – Propriedades físico-químicas I. Título

CDU 661.162.2 : 631.453

Dedico

À minha Mãe Gisele, meu padrasto Dorival, e aos meus avós Laide e Maurílio;

Que souberam me encaminhar na vida e na profissão, pelo bom exemplo, persistência e dedicação, pela conscientização do dever a ser cumprido. Por tornarem esse sonho possível e pelo apoio em todos os momentos da minha vida!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Valdemar Luiz Tornisielo, pela orientação, paciência, confiança e aprendizado durante a realização deste trabalho.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade Estadual de São Paulo pela oportunidade e estrutura disponível para que este trabalho fosse realizado e a todos seus funcionários.

À Dupont representada por João Batista Cason, pela oportunidade, apoio e fornecimento do material radioativo essencial para realização deste trabalho.

À Capes pela concessão da bolsa.

Aos técnicos do Laboratório de Ecotoxicologia, Rodrigo Pimpinato e Carlos Dorelli pelo auxílio na fase experimental e por todos os ensinamentos.

Aos colegas de Laboratório de Ecotoxicologia: Bruno, Rafael, Neide, Aline, Nádia, Marcela, Carol Poppi, Jéssica, Luana, Cássio, Fabrícia e Thais, pela amizade e colaboração.

À secretária do Laboratório de Ecotoxicologia Renata Maziero por sua eficiência e prestatividade.

Às amigas Fabrícia Gasparini e Maria Amália da Silva, pelo exemplo e incentivo a ingressar neste curso.

Aos amigos Sérgio, Graziela, Leila e Carol, pela amizade, confiança, ensinamentos e por todos os momentos que tornaram essa caminhada mais feliz!

Aos membros da banca de defesa de mestrado pela disponibilidade.

A Bibliotecária Chefe do CENA/USP, Marília Ribeiro Garcia Henyei pela amizade e pronto atendimento na revisão deste trabalho.

Enfim, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse possível, e que torceram por mim para mais uma conquista em minha vida. MUITO OBRIGADA!

"A terra ensina-nos mais acerca de nós próprios do que todos os livros. Porque ela nos resiste."

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

FRANCISCO J. G. **Estudo de mineralização, degradação, sorção - dessorção e lixiviação do herbicida aminociclopiraclor em solos brasileiros**. 2014. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

O aminociclopiraclor é o primeiro herbicida sintetizado do grupo químico ácido pirimidinocarboxílico, pertence à classe das auxinas sintéticas, atua em um amplo espectro de plantas daninhas, e está em fase de registro junto a ANVISA. A literatura sobre o aminociclopiraclor ainda é limitada, mas sabe-se que suas principais vantagens são o amplo espectro de controle de plantas daninhas, elevada eficácia em baixas doses de aplicação, e baixa toxicidade a organismos não alvo. Estudos como degradação, sorção - dessorção e lixiviação de herbicidas em diferentes tipos de solos são indispensáveis para revelar a dinâmica do seu comportamento no solo promovendo subsídios para evitar efeitos prejudiciais ao ambiente e as culturas subsequentes. O presente trabalho teve como objetivo a avaliação da dinâmica do herbicida aminociclopiraclor através de ensaios de degradação e mineralização, sorção-dessorção e lixiviação em três solos brasileiros: Latossolo Vermelho distrófico (LVd - textura arenosa), Plintossolo Pétrico concrecionário (FFc - textura argilosa) e Latossolo Vermelho eutrófico (LVe - textura muito argilosa). Os estudos foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP seguindo as normas da *"Organisation For Economic Co-operation and Development"* (OECD). As taxas de mineralização do aminociclopiraclor nos solos avaliados foram inferiores a 10%, e seguem a seguinte ordem: FFc < LVd < LVe. A concentração extraível do aminociclopiraclor foi reduzida em 37% após 126 dias, indicando a tendência à formação de resíduos ligados. O sistema de eluição utilizado na técnica de cromatografia em camada delgada não foi adequado para separar e qualificar a presença de metabólitos extraíveis. O modelo de Freundlich apresentou ajuste adequado para a sorção e dessorção do aminociclopiraclor, com coeficientes de correlação superiores a 0,99 para os três solos avaliados. Os coeficientes de sorção variaram entre 0,37 e 1,34 enquanto os de dessorção variaram entre 3,62 a 5,36. Os coeficientes de sorção apresentam correlação positiva significativa com os teores de argila, o mesmo comportamento não foi verificado em relação ao pH. Nos solos de textura argilosa (FFc e LVe), o aminociclopiraclor apresentou médias de lixiviação inferiores a 1%, e no solo de textura arenosa (LVd) superior a 3%. As concentrações do herbicida na primeira camada do solo (0-5 cm) apresentaram correlação positiva significativa com os teores de argila e capacidade de troca catiônica, o mesmo não foi observado em relação a matéria orgânica.

Palavras-chave: Persistência. Adsorção. Potencial de lixiviação. Ácido pirimidinocarboxílico. Solos brasileiros. Espectrometria de cintilação líquida.

ABSTRACT

FRANCISCO J. G. **Study of mineralization, degradation, sorption - desorption and leaching of the herbicide aminocyclopyrachlor in Brazilian soils**. 2014. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

The aminocyclopyrachlor is the first herbicide of the chemical group pyrimidinecarboxylic acid, belongs to the class of synthetic auxin, acts in a broad spectrum of weeds and is under registration at ANVISA. The literature on the aminocyclopyrachlor is still limited, but it is known that its main advantages are the broad spectrum of weed control, high efficacy at low application rates, and low toxicity to non-target organisms. Studies such as degradation, sorption-desorption and leaching of herbicides in different types of soils are essential to reveal the dynamics of its behavior in the soil promoting subsidies to avoid adverse environmental effects and the subsequent cultures. This study aimed to evaluate the dynamics of herbicide aminociclopiraclor by testing degradation and mineralization, sorption-desorption and leaching in three Brazilian soils: Latossolo Vermelho distrofico (LVd - sandy texture), Plintossolo Petrico concrecionãrio (FFc - clay texture) and Latossolo Vermelho eutrofico (LVe - clay texture). The studies were conducted at the Laboratory of Ecotoxicology CENA/USP, following the rules of the Organisation For Economic Co-operation and Development (OECD). Mineralization rates in the aminocyclopyrachlor evaluated soils were lower than 10%, and follow the following order: FFc <LVd <LVe. The concentration of extractable aminocyclopyrachlor was reduced by 37% after 126 days, indicating the tendency to formation of bound residues. The system elution technique used in thin layer chromatography was inadequate to separate and qualify the presence of extractable metabolites. The Freundlich model showed an adequate fit for the sorption and desorption of aminocyclopyrachlor, with correlation coefficients higher than 0.99 for the three test soils. The sorption coefficients ranged from 0.37 to 1.34 while the desorption ranged from 3.62 to 5.36. The sorption coefficients showed a significant positive correlation with the clay, the same behavior was not observed in relation to pH. In clay soils (FFc and LVe), the aminocyclopyrachlor presented averages less than 1% leaching, and sandy soil (LVd) exceeding 3%. The concentrations of the herbicide in the topsoil (0-5 cm) showed significant positive correlation with clay content and cation exchange capacity, the same was not observed for organic matter.

Keywords: Persistence. Adsorption. Leaching potential. Pyrimidinecarboxylic acid. Brazilian soils. Liquid scintillation spectrometry.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Atributos físicos e químicos* dos solos utilizados no ensaio de degradação. 34
Tabela 3.2 - Teor de umidade, capacidade máxima de campo e massa de solo utilizada no ensaio de degradação e mineralização. 37
Tabela 3.3 - Meia vida de mineralização do herbicida aminociclopiraclor (dias)42
Tabela 3.4 - Balanço de massas do ensaio de degradação e mineralização do herbicida aminociclopiraclor. 45
Tabela 4.1 - Atributos físicos e químicos* dos solos utilizados no ensaio de sorção e dessorção. 54
Tabela 4.2 - Relação entre dose aplicada, massa de ingrediente ativo e radioatividade das soluções. 55
Tabela 4.3 - Parâmetros de Freundlich para sorção. 57
Tabela 4.4 - Parâmetros de Freundlich para dessorção. 61
Tabela 5.1 - Atributos físicos e químicos* dos solos utilizados no ensaio de lixiviação. 68
Tabela 5.2 - Resultados de recuperação do ensaio de lixiviação em relação ao total aplicado. 72
Tabela 5.3 - Radioatividade média do lixiviado por período, em relação ao total aplicado. 72
Tabela 5.4 - Radioatividade média por camada de solo após oxidação, em relação ao total aplicado. 73

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Sequência para determinação da Capacidade de Campo. 36
Figura 3.2 - Corte lateral do frasco de Bartha. (Adaptado de ABNT NBR14283)..... 38
Figura 3.3 - Extração do herbicida aminociclopiraclor. 39
Figura 3.4 - Extração do aminociclopiraclor e secagem do solo. 40
Figura 3.5 - Evolução de $^{14}CO_2$ em relação a radioatividade total aplicada. 43
Figura 3.6 - Estruturas moleculares dos metabólitos do ^{14}C-aminociclopiraclor (Adaptado de Durkin, 2012). 46
Figura 3.7 - Radioromatogramas representativos dos extratos analisados por TLC. 47
Figura 4.1 - Isoterma de sorção do herbicida ^{14}C-aminociclopiraclor ajustada ao modelo de Freundlich para o solo LVd. 58
Figura 4.2 - Isoterma de sorção do herbicida ^{14}C-aminociclopiraclor ajustada ao modelo de Freundlich para o solo FFc. 59
Figura 4.3 - Isoterma de sorção do herbicida ^{14}C-aminociclopiraclor ajustada ao modelo de Freundlich para o solo LVe. 59
Figura 4.4 - Isoterma de dessorção do herbicida ^{14}C-aminociclopiraclor ajustada ao modelo de Freundlich para o solo LVd. 62
Figura 4.5 - Isoterma de dessorção do herbicida ^{14}C-aminociclopiraclor ajustada ao modelo de Freundlich para o solo FFc. 62
Figura 4.6 - Isoterma de dessorção do herbicida ^{14}C-aminociclopiraclor ajustada ao modelo de Freundlich para o solo LVe. 62
Figura 5.1 - Colunas de solo utilizadas no ensaio de lixiviação. (Adaptado de DIAS, 2012). 69
Figura 5.2 - (A) Aplicação do herbicida (B) Adição da lã de vidro e (C) Funil invertido com a mangueira. (Adaptado de DIAS, 2012) 70
Figura 5.3 - (A e B) Colunas de solo após o ensaio de lixiviação. (C e D) Camadas de solo dispostas em recipiente de alumínio. 71
Figura 5.4 - Correlação entre % de ^{14}C-Aminociclopiraclor e os teores de argila (g kg^{-1}). 74
Figura 5.5 - Correlação entre % de ^{14}C-Aminociclopiraclor e CTC..... 75
Figura 5.6 - Recuperação de^{14}C-Aminociclopiraclor em função da profundidade da coluna de solo. 75

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 19

2 REVISÃO DA LITERATURA 22

2.1 AMINOCICLOPIRACLOR 22
REFERÊNCIAS 27

3 DEGRADAÇÃO E MINERALIZAÇÃO DO HERBICIDA AMINOCICLOPIRACLOR 31

RESUMO 31
ABSTRACT 31
3.1 INTRODUÇÃO 32
3.2 MATERIAL E MÉTODOS 33
3.2.1 Determinação do teor de umidade do solo 35
3.2.2 Determinação da capacidade de campo 35
3.2.3 Cálculo da massa de solo e volume de água 36
3.2.4 Condução do ensaio de mineralização e degradação 37
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 41
3.4 CONCLUSÕES 48
REFERÊNCIAS 48

4 SORÇÃO E DESSORÇÃO DO HERBICIDA AMINOCICLOPIRACLOR 51

RESUMO 51
ABSTRACT 51
4.2 MATERIAL E MÉTODOS 53
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 57
4.4 CONCLUSÕES 63
REFERÊNCIAS 63

5 LIXIVIAÇÃO DO HERBICIDA AMINOCICLOPIRACLOR 65

RESUMO 65
ABSTRACT 65
5.1 INTRODUÇÃO 66
5.2 MATERIAL E MÉTODOS 67
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO 71
5.4 CONCLUSÕES 77
REFERÊNCIAS 77

1 INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos desempenham papel fundamental na agricultura moderna, visto que a demanda por alimentos tem aumentado devido ao crescimento populacional e ao aumento da renda dos consumidores. A intensificação dos sistemas de produção é uma alternativa para garantir e/ou aumentar a produção, mas requer o uso de insumos agrícolas, como fertilizantes e agrotóxicos, para assegurar a qualidade e quantidade de nutrientes do solo e controlar doenças e pragas, como as plantas daninhas (MARIN-MORALES et al., 2013).

As plantas daninhas têm elevada capacidade de interferência no sistema de cultivo, pois competem pela luz solar, pela água e pelos nutrientes do solo, podendo comprometer a produtividade da cultura. Dos métodos de controle disponíveis, o químico utilizando herbicidas é o mais utilizado e tem a finalidade de inibir o desenvolvimento e/ou provocar a morte de plantas daninhas existentes sem alterar o desenvolvimento da cultura (FILHO; SILVA, 2011).

O Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos da América Latina, e os herbicidas representam 49% do total comercializado (Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal - SINDIVEG, 2014). Os herbicidas são utilizados no controle de plantas daninhas, evitando perdas na produção e garantindo a produtividade, porém o uso indiscriminado pode acarretar em sérias consequências para o ambiente, como a contaminação do solo e dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos (RIBEIRO et al., 2007).

Independentemente da modalidade de aplicação (pré-plantio, pré e pós-emergência), o destino dos herbicidas é o solo, uma matriz complexa com características físico-químicas heterogêneas entre as diferentes classes. Quando atingem o solo, os herbicidas estão sujeitos a processos físico-químicos como retenção, lixiviação, volatilização, degradação química e microbiológica, escoamento superficial e absorção pelas plantas (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). Estes processos podem ocorrer simultaneamente, porém a intensidade de cada processo é variável e a proporção é dependente das propriedades físico-químicas dos solos, do herbicida, e dos fatores edáficos e climáticos (PRATA, 2002).

Os principais atributos dos solos que interferem na dinâmica dos herbicidas são: teor e tipo de matéria orgânica, composição, tamanho e distribuição das partículas do solo, pH e densidade do solo, tamanho e distribuição dos poros,

enquanto as principais propriedades físico-químicas dos herbicidas são: solubilidade em água (S), pressão de vapor (P), coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), constante de equilíbrio de ionização ácido (pka), e tempo de meia vida ($t_{1/2}$) (PRATA et al., 2003).

O aminociclopiraclor (Figure 1.1) *(6-amino-5-chloro-2-cyclopropylpyrimidine-4-carboxylic acid*) é o primeiro herbicida sintetizado do grupo químico ácido pirimidinocarboxílico, pertence à classe das auxinas sintéticas e atua em um amplo espectro de plantas daninhas, sementes invasoras, incluindo àquelas resistentes ao glifosato (DUPONT, 2009).

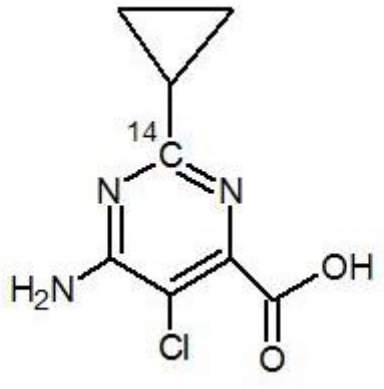

Figura 1.1 - Estrutura molecular do aminociclopiraclor

As principais características do aminociclopiraclor são: solubilidade em água de 4,2 g L^{-1} (pH 7 a 20ºC), massa molecular 213,62 g mol^{-1}, pressão de vapor de 6,92 x 10^{-6} Pa a 20ºC, log K_{ow} de -2,48 (pH 7 a 20ºC) (DUPONT, 2009) e pKa 4,65 (CABRERA et al., 2012). É um herbicida ácido, bastante solúvel em água e não volátil, estável em soluções aquosas e sua degradação em solo é lenta, tanto em sistemas aeróbios quanto anaeróbios avaliados em laboratório (DUPONT, 2009).

As doses de aplicação recomendadas do aminociclopiraclor são relativamente baixas, estudos relatam o controle de diversas espécies de plantas daninhas com doses variando entre 17,5 e 315 g de ingrediente ativo por hectare (i.a. ha^{-1}) (LEWIS et al., 2013; KYSER et. al., 2013; GREET et. al., 2013; MEREDITH et al., 2013), no entanto, as plantas daninhas perenes mais sensíveis são controladas no intervalo de 70 a 100 g i.a. ha^{-1} (WESTRA et al., 2008).

A principal vantagem da aplicação do aminociclopiraclor é sua elevada capacidade de ação utilizando baixas doses, associada à baixa toxicidade aos mamíferos, no entanto ensaios de degradação demonstram sua permanência em solos norte americanos por até 128 dias (DUPONT, 2009), e estudos de eficácia demonstram efeito residual por até 2 anos (WESTRA et al., 2008).

Elevados períodos de atividade residual no solo são esperados a partir do uso do herbicida aminociclopiraclor, e sua dinâmica e destino em solos brasileiros ainda não foram totalmente elucidados. Oliveira Junior e colaboradores (2011) avaliaram pela primeira vez a sorção e dessorção deste herbicida e destacam a necessidade de complementar as avaliações com ensaios de degradação, para evitar a superestimação dos resultados em relação ao seu potencial de mobilidade.

Diante do exposto, o presente estudo objetivou avaliar a dinâmica do herbicida aminociclopiraclor, em condições de laboratório, em três tipos de solo brasileiros, através de ensaios de degradação, mineralização, sorção-dessorção e lixiviação em colunas de solo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Aminociclopiraclor

O aminociclopiraclor *(6-amino-5-chloro-2-cyclopropylpyrimidine-4-carboxylic acid)* é o primeiro herbicida sintetizado do novo grupo químico denominado ácido pirimidinocarboxílico pertencente a classe das auxinas sintéticas.

Foi desenvolvido pela DuPont, e está registrado na "*Environmental Protecion Agency"* desde 2010 para uso e comercialização nos Estados Unidos, utilizando a marca comercial Imprelis ® (LEWIS et al., 2013). Destina-se ao controle de plantas daninhas em áreas públicas e privadas desde que não destinadas ao cultivo de alimento humano tais como rodovias, aeroportos, instalações industriais e áreas de lazer. No Brasil, o herbicida aminociclopiraclor ainda está em fase de registro junto a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e seu emprego está previsto para a aplicação em pastagem e cana-de-açúcar (ANVISA, 2014).

Os herbicidas aminopiralide, clopiralide, fluxopir, picloran e triclopir pertencem ao grupo químico ácido piridinocarboxílico e apresentam similaridade estrutural ao ácido pirimidinocarboxílico (STRACHAN et al., 2010; BUKUN et al., 2010), e pertencem também a classe das auxinas sintéticas.

As auxinas sintéticas são também conhecidas como reguladores de crescimento ou herbicidas hormonais devido a similaridade estrutural com a auxina natural das plantas. Em baixas concentrações, o uso desta classe de herbicida pode estimular a síntese de giberilinas e auxinas, os quais são responsáveis pela divisão e alongamento celular. Esta síntese quando ocorre de forma acelerada ou desordenada pode acarretar no esgotamento da planta. Em elevadas concentrações as auxinas sintéticas estimulam a liberação de etileno, que podem produzir sintomas de epinastia (OLIVEIRA JUNIOR, 2011).

A translocação das auxinas sintéticas nas plantas pode ocorrer através do floema ou xilema, porém a intensidade varia de acordo com o tipo do herbicida, suas características físico-químicas e espécies de plantas. A constante de dissociação do aminociclopiraclor (pKa = 4,65) é semelhante a de outros herbicidas cujo transporte pela planta se dá através do floema (DEVINE et al., 1987), porém baseado no modelo de transporte proposto por Hsue e Kleier (1996), o log do seu coeficiente de partição octanol-água (log K_{ow} = -2,48; pH 7) é muito baixo para promover a translocação através do floema (BUNKUN et al., 2010). O modo de ação do

aminociclopiraclor ainda não foi amplamente divulgado ou é desconhecido (BUNKUN et al., 2010), porém algumas plantas apresentaram epinastia em folhas novas, indicando que o modo de ação é consistente com uma auxina sintética (STRACHAN et al., 2010; PATTON et al., 2013).

O aminociclopiraclor é um herbicida ácido, de caráter fraco, por isso no intervalo de pH dos solos brasileiros agricultáveis (pH 5 a 7) a molécula se encontrará preferencialmente na forma dissociada (aniônica), no entanto a sua solubilidade em água (S = 4,2 g L^{-1}), permanece elevada mesmo com a redução do pH da solução (log K_{ow} = -1,12; pH 4) (BUNKUN et al., 2010).

Quanto maior for a solubilidade de um herbicida em água, menores valores de K_{ow} são esperados, e assim menor será sua lipofilicidade e consequentemente a sua sorção aos colóides do solo, resultando em baixo efeito residual no solo, e elevado potencial de lixiviação (CHRISTOFFOLETI; LÓPEZ-OVEJERO, 2005). No entanto Westra et al. (2008) constataram que o aminociclopiraclor apresenta efeito residual no solo, e pode permanecer ativo nas primeiras camadas por mais de 2 anos, ou sofrer lixiviação e atingir em 1 ano camadas de solo mais profundas (70 a 90 cm) (USEPA, 2010) dependendo do tipo de solo.

A pressão de vapor (P) é a pressão exercida pelo vapor sobre o líquido em condições de equilíbrio a uma determinada temperatura (ATKINKS, 2008), este parâmetro indica o grau de volatilização e a possível perda dos herbicidas para a atmosfera. Quanto maior a pressão de vapor, mais volátil será o herbicida. De acordo com a pressão de vapor de cada herbicida, alguns aspectos para aplicação devem ser considerados como temperatura e umidade do ar, modo de aplicação e tipo de formulação, pois a dispersão de herbicidas devido à volatilização e o vapor de deriva podem atingir plantas não alvo e causar fitotoxicidade (STRACHAN et al., 2010).

O aminociclopiraclor é classificado como pouco ou não volátil (P = 6,92 x 10^{-6} Pa; 25ºC) (USEPA, 2010). Em estudo realizado por Strachan e colaboradores (2011) foi demonstrado que a quantidade deste herbicida liberado para o ambiente na forma de vapor em condições de laboratório, não é suficiente para causar injúrias as plantas expostas, e como esperado o mesmo comportamento

não foi observado nos ensaios utilizando o aminociclopiraclor metil-éster cuja pressão de vapor é duas ordens superior a do aminociclopiraclor em sua forma ácida.

O tempo de meia vida de um herbicida ($t_{1/2}$) é o tempo necessário para que metade da concentração aplicada seja dissipada. O termo dissipação refere-se à mineralização, a metabolização, a formação de resíduo-ligado, a absorção e ao transporte deste herbicida (PRATA, 2002) e é dependente de diversos fatores como: composição, temperatura, umidade, plantas presentes no solo, e população de micro-organismos.

A meia vida dos herbicidas está diretamente ligada a sua degradação, que pode ser biológica, química ou fotoquímica. A degradação biológica (microbiana) é a maior responsável pela decomposição da maioria dos herbicidas comerciais (POSSAMAI, 2012).

No solo, o aminociclopiraclor é degradado preferencialmente por micro-organismos e em estudos de dissipação realizados em solos contendo grama, a meia vida variou entre 37 a 103 dias (DUPONT, 2009). Nos Estados Unidos e Canadá estudos mostram que a variação foi de 22 a 126 dias (USEPA, 2010), no entanto, há outros dados da literatura que reportam que o tempo de meia vida para solo exposto pode chegar até 164 dias (FINKELSTEIN, 2008).

O aminociclopiraclor é estável em condições anaeróbias, sendo que em ambientes aquáticos a meia-vida é de 1733 dias e em ambientes terrestres a meia vida é de 6932 dias. A meia vida para fotólise em meio aquoso é muito menor, e varia de 1 (pH 5,66 - 7,78) a 7 dias (pH 4) e o principal metabólito desta degradação é o ácido ciclopropanocarboxílico (DURKIN, 2012).

Uma das vantagens da utilização de herbicidas do grupo das auxinas sintéticas são as baixas doses de aplicação na ordem de gramas de ingrediente ativo por hectare (g i.a. ha^{-1}), comparadas aos herbicidas que atuam na inibição do fotossistema II como, por exemplo, o teburiurom (ordem de kg i.a. ha^{-1}) (SOUZA et al., 2008).

A maioria das pesquisas realizadas em campo utilizam doses de aplicação do aminociclopiraclor que variam entre 17,5 e 315 g i.a. ha^{-1}, sendo que as plantas daninhas perenes mais sensíveis são controladas na faixa de concentração de 70 a 100 g i. a. ha^{-1} (WESTRA et al., 2008).

Estudos realizados em campo com grama bermuda (*Cynodon dactylon*) demonstraram injúria de 21 e 28% das plantas com doses de 79 e 105 g i.a. ha^{-1} respectivamente (LEWIS et al., 2013). Kyser e colaboradores (2013) obtiveram controle de Egilope-de-três-polegadas ou Trigo-de-perdiz (*Aegilops triuncialis*) superiores a 50 e 90% aplicando as respectivas doses de 140 a 280 g ha^{-1} de aminociclopiraclor em pré-emergência. Greet e colaboradores (2013) avaliaram o controle de *Delphinium occidentale* em um intervalo de dose de 17,5 a 315 g i.a. ha^{-1} de aminociclopiraclor, e concluíram que o herbicida é eficiente, porém a mortalidade desta planta daninha é dose dependente. Reis (2012) obteve 100% de controle da espécie *Tecoma stans* com aplicação de aminociclopiraclor na dose de 40 g i.a/100L.

Meredith e colaboradores (2013) afirmam que produtos a base de aminociclopiraclor são eficientes no controle de diversas outras plantas daninhas, como: *Centaurea maculosa*, *Centaurea diffusa*, *Acroptilon repens*, *Salsola spp.*, *Centaurea solstitialis*, *Euphorbia esula*, *Cynoglossum officinale*, *Linaria dalmatica*, *Helianthus annuus*, e *Lepidium latifolium*.

A exposição de invertebrados aquáticos e peixes ao aminociclopiraclor por meio de ensaios agudos demonstraram baixa toxicidade para estes organismos. Em ensaios crônicos utilizando invertebrados, não foram observados índices de mortalidade nas três menores concentrações de aminociclopiraclor testadas, no entanto estes dados não foram apropriados para quantificar o risco desta exposição, e devem ser reavaliados. Avaliações da toxicidade realizadas com aves, não demonstraram toxicidade em ensaios agudos, porém os estudos com a finalidade de avaliar a reprodução não foram comprobatórios devido ao manejo inadequado (USEPA, 2010).

Para os mamíferos, o aminociclopiraclor é considerado não tóxico, uma vez que não foram quantificados efeitos agudos, e os coeficientes de risco obtidos para os ensaios crônicos foram inferiores a 0,1 e não excederam o nível de preocupação *(Level of concern* - LOC) estabelecido pela Agência de Proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2010).

A literatura sobre o aminociclopiraclor ainda é limitada, mas sabe-se que suas principais vantagens são o amplo espectro de controle de plantas daninhas, elevada eficácia em baixas doses de aplicação, e baixa toxicidade a organismos não alvo, o que o caracteriza seu perfil como favorável ao meio ambiente e aos organismos vivos (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2011).

Estudos como degradação, sorção-dessorção e lixiviação de herbicidas em diferentes tipos de solos são indispensáveis para revelar a dinâmica do seu comportamento no solo promovendo subsídios para evitar efeitos prejudiciais ao meio ambiente e as culturas subsequentes.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. **Agrotóxicos e toxicologia**. Brasília, DF, 2014. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Situacao+de+Pleitos+de+Registro>. Acesso em: 05 jan. 2014.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 1.

BUKUN, B.; LINDENMAYER, R. B.; NISSEN, S. J.; WESTRA, P.; SHANER, D. L. BRUNK, G. Absorption and translocation of Aminocyclopyrachlor and Aminocyclopyrachlor-Methyl ester in Canada Thistle (*Cirsium arvense*). **Weed Science**, Ithaca, v. 58, n. 2, p. 96-102, 2010.

CABRERA, A.; TRIGO, C.; COXA L.; CELIS, R.; HERMOSIN, M. C.; CORNEJO, J.; KOSKINEN, W. C. Sorption of the herbicide aminocyclopyrachlor by cation-modified clay minerals. **European Journal of Soil Science,** Oxford, v. 63, p. 694–700, 2012.

CHRISTOFFOLETI, P.J.; LÓPEZ-OVEJERO, R.F. **Dinâmica dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. Piracicaba: Ed. dos Autores, 2005. 85 p.

DEVINE, M. D.; BESTMAN, H. D.; VANDEN BORN, W. H. Uptake and accumulation of the herbicides chlorsulfuron and clopyralid in excised pea root tissue. **Plant Physiology**, Rockville, v. 85, p. 82–86, 1987.

DUPONT. **DPX-MAT28**: herbicide. Wilmington, DE, 2009. 8 p. (Technical Bulletin). Disponível em: <https://lists.alaska.edu/pipermail/cnipm-l/attachments/20090310/f10dfb94/MAT28TechBulletin.pdf >. Acesso em: 07 mar. 2014.

DURKIN, P. R. **Aminocyclopyrachlor**: Human health and ecological risk assessment. Final report. Fayetteville, NY, 2012. 226 p. Disponível em <http://www.fs.fed.us/foresthealth/pesticide/pdfs/Aminocyclopyrachlor.pdf> Acesso em: 11 fev. 2014.

FILHO, J. A. B.; SILVA, A. M. Eficiência do uso de herbicidas sistêmicos em recuperação de pastagens. **Cadernos de Pós-Graduação da Fazu**, Uberaba, v. 2, 6 p., 2011. Disponível em: http://www.fazu.br/ojs/index.php/posfazu/article/viewFile/436/328. Acesso em: 19 mar. 2014.

FINKELSTEIN, B. L.; ARMEL, G. R.; BOLGUNAS, S. A.; CLARK, D. A.; CLAUS, J. S.; CROSSWICKS, R. J.; HIRATA, C. M.; HOLLINGSHAUS, G. J.; KOEPPE, M. K.; RARDON, P. L.; WITTENBACH, V.A.; WOODWARD, M. D. Discovery of aminocyclopyrachlor (proposed common name) (DPX-MAT28): a new broad-spectrum auxinic herbicide. In: ACS NATIONAL MEETING AND EXPOSITION, 236., 2008, Philadelphia, PA. Philadelphia, PA: ACS, 2008. Abstract. AGRO-19. Disponível em: <http://oasys2.confex.com/acs/236nm/techprogram/P1186197.HTM>. Acesso em: 11 fev. 2014.

GREET, B. J.; KNISS, A. R.; MEALOR B. A. Response of Duncecap Larkspur and associated vegetation to Aminocyclopyrachlor. In: ANNUAL MEETING OF THE WESTERN SOCIETY OF WEED SCIENCE, 66., 2013, San Diego, CA. **Proceedings…** Las Cruces, NM: Western Society of Weed Science, 2013. p. 58.

HSU, F. C.; KLEIER D. A. Phoem mobility of xenobiotics, VIII: a short review. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 47, p. 1265-1271, 1996.

KYSER, G. B.; DAVY, J. S.; DI TOMASO, J. M. Aminocyclopyrachlor Gives Selective Control of Barb Goatgrass in California Annual Rangeland. In: ANNUAL MEETING OF THE WESTERN SOCIETY OF WEED SCIENCE, 66., 2013, San Diego, CA. **Proceedings…** Las Cruces, NM: Western Society of Weed Science, 2013. p. 18.

LEWIS, D. F.; JEFFRIES, M. D.; STREK, H. J.; RICHARDSON, R. J.; YELVERTON, F. H. Effect of Ambient Moisture on Aminocyclopyrachlor Efficacy. **Weed Technology**, Champaign, v. 27, n. 2, p. 317–322, 2013.

MARIN-MORALES, M. A.; VENTURA-CAMARGO, B. C. de.; HOSHINA, M. M. Toxicity of herbicides: impact on aquatic and soil biota and human health. In: PRICE, A. J.; KELTON, J. A. (Ed.). **Herbicides** - Current research and case studies in use. Rijeka, Croatia: InTech, 2013. chap. 16. DOI: 10.5772/55851. Available from: http://www.intechopen.com/books/herbicides-current-research-and-case-studies-in-use/toxicity-of-herbicides-impact-on-aquatic-and-soil-biota-and-human-health.

MEREDITH, J. H.; COLBERT, S. F.; MCKINLEY, N. D.; KRAL, C. W.; JOHNSON, K. D. Rangeland weed control with Aminocyclopyrachlor. In: ANNUAL MEETING OF THE WESTERN SOCIETY OF WEED SCIENCE, 66., 2013, San Diego, CA. **Proceedings…** Las Cruces, NM: Western Society of Weed Science, 2013. p. 64.

OLIVEIRA, M. F. de; BRIGHENTI, A. M. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (Ed.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011. p. 263-304.

OLIVEIRA JUNIOR, R. S. Mecanismos de ação de herbicidas. In: OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (Ed.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011. cap. 7, p. 141-192.

OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; ALONSO, D. G.; KOSKINEN, C. W. Sorption desorption of aminocyclopyrachlor in selected Brazilian soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 59, p. 4045–4050, 2011.

PATTON, A. J.; RUHL, G. E.; CRESWELL,T. C.; WAN, P.; SCOTT, D. E.; BECOVITZ, J. D.; WEISENBERGER, D. V. Potential damage to sensitive landscape plants from wood chips of aminocyclopyrachlor damaged trees. **Weed Technology**, Champaign, v. 27, n. 4, p. 803-809, 2013.

POSSAMAI, A. C. S. **Potencial de lixiviação dos herbicidas diuron e [diuron + hexazinone + sulfometuron] em solos com texturas contrastantes.** 2012. 38 p. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade do Estado de Mato Grosso do Sul, Aquidauana, 2012.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. 2002. 149 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

PRATA, F.; CARDINALI, V. C. B.; LAVORENTI, A.; TORNISIELO V. L.; REGITANO J. B. Glyphosate sorption and desorption in soils with different phosphorous levels. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 60, n. 1, p. 175-180, 2003.

REIS, F. C dos. **Fatores que influenciam a germinação e emergência de *Tecoma stans* (L.) Juss. ex Kunth e absorção, translocação e eficácia do herbicida aminocyclopyrachlor.** 2012. 67 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Fitotecnia) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S. Y.; MARCHI, M. R. R. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 688-694, 2007.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA VEGETAL - SINDIVEG. **Estatísticas do setor**. São Paulo, Disponível em: <http://www.sindiveg.org.br/estatisticas.php>. Acesso em: 06 jul. 2014.

SOUZA, E. L. C.; FOLONI, L. L.; MANTOVANI, E. C.; TEIXEIRA FILHO, J. Comportamento do tebuthiuron em solo de cultivo de cana-de-açúcar utilizando lisímetro de drenagem modificado. **Planta Daninha,** Rio de Janeiro, v. 26, n. 1, p. 157-163, 2008.

STRACHAN, S. D.; CASINI, M. S.; HELDRETH, K. M.; SCOCAS, J. A.; NISSEN, S. J.; BUKUN, B.; LINDENMAYER, R. B.; SHANER, D. L.; WESTRA, P.; BRUNK, G. Vapor movement of synthetic auxin herbicides: Aminocyclopyrachlor, Aminocyclopyrachlor-Methyl Ester, Dicamba, and Aminopyralid. **Weed Science**, Ithaca, v. 58, n. 2, p. 103-108, 2010.

USEPA. **Registration of the new active ingredient aminocyclopyrachlor for use on non-crop areas, sod farms, turf, and residential lawns**. Washington, DC: Office of Pesticide Programs, Registration Division, 2010. 23 p. (EPA-HQ-OPP-2009-0789-0014). Disponível em: <http://www.regulations.gov/#!documentDetail;D=EPA-HQ-OPP-2009-0789-0014>. Acesso em: 10 fev. 2014.

WESTRA, P.; NISSEN, S.; GAINES, T.; BEKUN, B.; LINDENMAYER, B.; SHANER, D. Aminocyclopyrachlor for invasive weed management and restoration grass safety in the central great plains. In: NORTH CENTRAL WEED SCIENCE SOCIETY ANNUAL MEETING, 2008, Champaign, IL. **Proceedings…** Madison, WI: North Central Weed Science Society of America, 2008. Abstract 203. Disponível em: <http://www.ncwss.org/proceed/2008/abstracts/203.pdf>. Acesso em: 07 fev. 2014.

3 DEGRADAÇÃO E MINERALIZAÇÃO DO HERBICIDA AMINOCICLOPIRACLOR

Resumo

A dissipação do aminociclopiraclor em solos brasileiros é desconhecida, ou ainda não está disponível na literatura, desta forma o presente trabalho teve como objetivo a avaliação da degradação e mineralização do herbicida aminociclopiraclor e a correlação com teor de argila, capacidade de troca de cátions (CTC) e matéria orgânica (MO) em três solos brasileiros: Latossolo Vermelho distrófico (LVd - textura arenosa), Plintossolo Pétrico concrecionário (FFc - textura argilosa) e Latossolo Vermelho eutrófico (LVe - textura muito argilosa). Utilizou-se técnicas radiométricas para avaliar as taxas de degradação e mineralização. Esses processos foram quantificados através da evolução de $^{14}CO_2$ aprisionado em solução de NaOH e extração com solventes orgânicos. A formação de resíduo ligado ao solo foi avaliada pela oxidação dos solos e quantificada por espectrometria de cintilação líquida (ECL). As taxas de mineralização do aminociclopiraclor nos solos avaliados foram inferiores a 10%, e seguem a seguinte ordem: FFc < LVd < LVe. A concentração extraível do aminociclopiraclor foi reduzida em 37% após 126 dias, indicando a tendência a formação de resíduos ligados.

Palavras-chave: Persistência. Meia-vida. Ácido pirimidinocarboxílico. Espectrometria de cintilação líquida.

Abstract

The dissipation of aminocyclopyrachlor in Brazilian soils is unknown, or is not yet available in the literature, so the present study aimed to evaluate the degradation and mineralization of aminocyclopyrachlor herbicide, with different clay content, cation exchange capacity (CEC), organic matter (OM) in three Brazilian soils: Latossolo Vermelho distrofico (LVd - sandy texture), Plintosolo Petrico concrecionario (FFc - clay texture) and Latossolo Vermelho eutrofico (LVe - clay texture y). Radiometric techniques were used to assess the rates of degradation and mineralization. These processes have been quantified through the evolution of $^{14}CO_2$ trapped in NaOH solution and extraction with organic solvents. The formation of soil bound residue was evaluated by oxidation of soils and quantified by liquid scintillation spectrometry. Mineralization rates in the aminocyclopyrachlor evaluated soils were lower than 10%, and follow the following order: FFc <LVd <LVe. The concentration of extractable aminocyclopyrachlor was reduced by 37% after 126 days, indicating the tendency to formation of bound residues.

Keywords: Persistence. Half-life. Pyrimidine carboxylic acids. Liquid scintillation spectrometry.

3.1 Introdução

O solo representa o destino final de grande parte dos agrotóxicos aplicados nos sistemas agrícolas, estes agrotóxicos podem interagir com o ambiente de diversas maneiras, e esta interação é dependente das características físico-químicas dos solos, assim como dos agrotóxicos (BLANCO, 2013).

Ensaios de lixiviação, sorção-dessorção e persistência são comumente utilizados para avaliar as interações entre solo e agrotóxicos, e podem ser realizados tanto em laboratório como em campo. O método mais satisfatório é aquele que melhor se aproxima das condições reais e apresente reprodutibilidade adequada (WEBER; WHITACRE, 1982).

Ensaios de degradação e mineralização são requeridos pelos órgãos responsáveis pela regulamentação de agrotóxicos, pois permitem a estimativa do seu efeito residual no solo, ferramenta fundamental para a previsão de sua persistência no ambiente.

A degradação é definida como a alteração da estrutura química de uma substância, que resulta na perda de uma propriedade específica (IUPAC, 2014), e pode ocorrer por meio de processos físicos (fotodecomposição), químicos (oxidação-redução, hidrólise, formação de sais e de complexos) ou biológicos (microbiológica).

A degradação microbiológica tem sido reportada como a maior responsável pela degradação dos herbicidas comerciais (SILVA et al., 2004; POSSAMAI, 2012), e pode resultar em metabólitos do composto original, não necessariamente menos tóxicos e em moléculas mais simples como o dióxido de carbono (CO_2). O termo mineralização é empregado quando a conversão do agrotóxico é completa em CO_2, água e sais através do metabolismo microbiano (SILVA et al., 2004)

A principal informação obtida através dos ensaios de mineralização é o tempo de meia-vida de mineralização, que permite estimar o tempo em que a concentração do agrotóxico será reduzida a metade da concentração inicial. Outro dado relevante é a avaliação da presença de metabólitos, indicando se a molécula original passou por alterações em sua estrutura.

Técnicas radiométricas permitem estudar qualitativamente e quantitativamente os processos de degradação e a mineralização de diversos agrotóxicos, com adequada precisão. Neste caso, o composto de interesse deve ser sintetizado com ^{14}C (OECD, 2002; QUEIROZ et al., 2004).

O aminociclopiraclor (*6-amino-5-chloro-2-cyclopropylpyrimidine-4-carboxylic acid)* é um novo herbicida da classe das auxinas sintéticas, é comercializado nos Estados Unidos desde 2011, e está em fase de registro para uso no Brasil *(*LEWIS et al., 2013; ANVISA, 2014). Este herbicida é solúvel em água, não-volátil e pode apresentar mobilidade em determinados tipos de solos. Sua dissipação no ambiente está prevista para ocorrer predominantemente via fotólise aquosa, escoamento superficial ou lixiviação (DURKIN, 2012).

No solo, o aminociclopiraclor é degradado preferencialmente por microrganismos e estudos realizados em solos norte americanos demonstraram que o tempo de meia vida deste herbicida pode variar entre 103 e 433 dias (FINKELSTEIN, 2008; DUPONT, 2009; USEPA, 2010), e pode apresentar efeito residual por até dois anos (WESTRA et al., 2008).

A dissipação do aminociclopiraclor em solos brasileiros é desconhecida, ou ainda não está disponível na literatura, desta forma o presente trabalho teve como objetivo a avaliação da degradação e mineralização do herbicida aminociclopiraclor em três solos brasileiros com diferentes características.

3.2 Material e Métodos

O ensaio de degradação foi realizado no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), localizado em Piracicaba, SP. A metodologia empregada foi estabelecida conforme as diretrizes da OECD - 307 "*Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil*" (OECD, 2002).

Dois solos utilizados no ensaio foram coletados nas regiões de Agudos - SP e Araguaína - TO, ambos destinados ao cultivo de pastagem, o terceiro solo foi coletado em canavial, na região de Piracicaba - SP. As coletas foram realizadas na primeira camada do solo (0 a 0,10 m), com prévia limpeza da camada vegetal. No laboratório, os solos foram dispostos em bandejas individuais, onde permaneceram a temperatura ambiente para secagem. Após a secagem foram peneirados em peneiras de 2,0 mm, armazenados em geladeira a 4°C em embalagens plásticas, devidamente identificadas.

Subamostras representativas de cada solo foram enviadas ao Departamento de Ciência do Solo da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (ESALQ)

para análises físicas e químicas, que foram realizadas de acordo com Camargo et al. (2009) e Raij et al. (2001). Os solos foram classificados como Latossolo Vermelho distrófico (LVd), Plintossolo Pétrico concrecionário (FFc) e Latossolo Vermelho eutrófico (LVe) conforme Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Atributos físicos e químicos* dos solos utilizados no ensaio de degradação

Parâmetros	**Solos**		
	LVd[1]	**FFc[2]**	**LVe[3]**
Textura	Arenosa	Argilosa	Muito Argilosa
Areia (g kg^{-1})	843	494	134
Argila (g kg^{-1})	138	404	741
Silte (g kg^{-1})	19	102	125
pH ($CaCl_2$)	4,4	5,1	4,7
M.O. (g kg^{-1})	11	35	28
C. O. (g·kg^{-1})	6	20	17
P (mg dm^{-3})	7	8	39
K ($mmol_c$ dm^{-3})	0,9	3,1	7,2
Ca ($mmol_c$ dm^{-3})	9	26	28
Mg ($mmol_c$ dm^{-3})	5	11	9
H+Al ($mmol_c$ dm^{-3})	28	34	52
SB ($mmol_c$ dm^{-3})	14,6	40,5	44,0
CTC ($mmol_c$ dm^{-3})	42,3	74,7	96,1
V (%)	35	54	46

*Análise realizada pelo Departamento de Ciência do Solo – ESALQ/USP.
[1] Latossolo Vermelho distrófico. [2] Plintossolo Pétrico concrecionário. [3] Latossolo Vermelho eutrófico.

O ensaio de mineralização e degradação foi preparado em frascos de Bartha de 300 mL. O delineamento experimental do ensaio foi montado inteiramente ao acaso em duplicata com 11 tempos de extração (0, 7, 14, 28, 42, 56, 70, 84, 98, 112 e 126 dias após a aplicação do herbicida), totalizando 22 frascos de Bartha para cada solo. Anteriormente à preparação do ensaio, foram determinados o teor de umidade e a capacidade máxima de campo de cada solo. Os dados resultantes foram utilizados para calcular a quantidade de solo (base seca) utilizada no ensaio, bem como o volume de água adicionado para atingir 75% da capacidade máxima de campo.

3.2.1 Determinação do teor de umidade do solo

O teor de umidade foi determinado por perda por dessecação em estufa. Foram pesadas nove placas Petri, e pesados 10 g de cada solo estudado. As placas com os solos devidamente identificados foram mantidas em estufa a 105 ± 1°C por 24 horas. Após este período, as placas foram transferidas para dessecador, até atingirem a temperatura ambiente, e então pesadas novamente. O teor de umidade (U) foi calculado pela relação entre a massa de água e a massa do solo úmido (Equação .1)

$$\mathbf{U} = \frac{(\mathbf{m_p}+\mathbf{m}) - (\mathbf{m_p}+\mathbf{m_s})}{(\mathbf{m_p}+\mathbf{m_s}) - (\mathbf{m_p})} \qquad (1)$$

Onde: mp = massa placa Petri;
mp+m = massa placa Petri + massa do solo úmido;
mp+ms = massa placa Petri + massa do solo seco.

3.2.2 Determinação da capacidade de campo

A capacidade máxima de campo foi determinada pela técnica denominada torrão separado pela frente de molhamento (TSFM), descrita por Costa (1983), conforme Figura 3.1. O volume de um béquer de 500 mL foi preenchido com solo seco, em seguida foi adicionado 2 mL de água destilada à superfície por gotejamento no intervalo de tempo de 10 segundos, em seguida aguardou-se outros 10 segundos. O torrão formado foi separado com auxílio de pinça e transferido para placa Petri, previamente pesada. As placas foram levadas para estufa e mantidas a 60 ± 1°C por 24 horas. Após este período, as placas foram transferidas para dessecador, até atingirem a temperatura ambiente, e então pesadas novamente. O ensaio foi realizado em triplicada para cada solo. A capacidade de campo foi calculada pela relação entre as massas de água e dos torrões úmidos (Equação 2).

$$\mathbf{CC}\ (\%) = \frac{(\mathbf{mp+m})-(\mathbf{mp+ms})}{(\mathbf{mp+m_s})-(\mathbf{mp})}\mathbf{x100} \qquad (2)$$

Onde: mp = massa placa Petri;

mp+m = massa placa Petri + massa do torrão úmido;

mp+ms = massa placa Petri + massa do torrão seco.

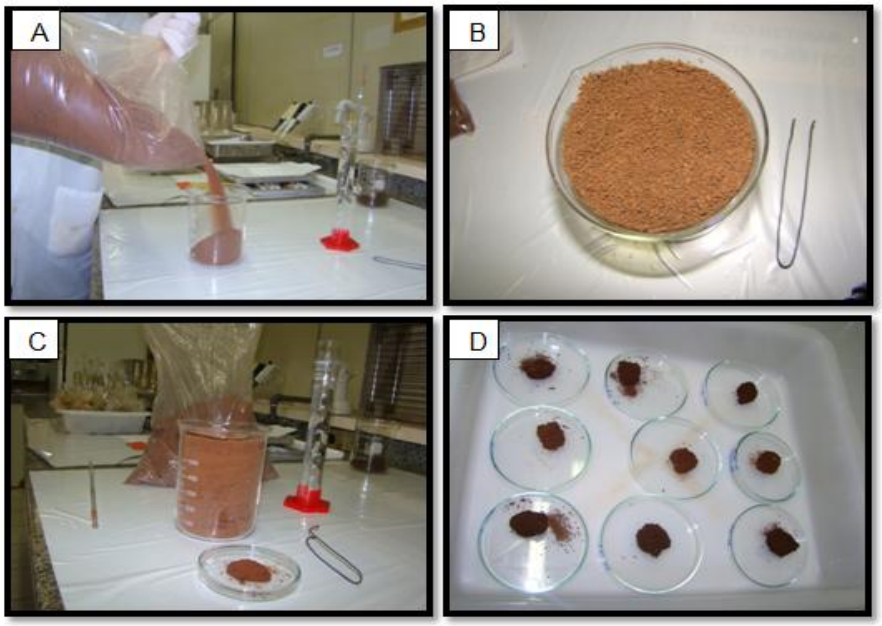

Figura 3.1 - Sequência para determinação da Capacidade de Campo

3.2.3 Cálculo da massa de solo e volume de água

As diretrizes da OECD (2002) recomendam para o experimento de degradação e mineralização o uso de no mínimo 50 g de solo em base seca. Considerando o teor de umidade individual de cada solo, a equação 3 foi utilizada para calcular a massa de solo necessária para realização do experimento.

$$\mathbf{m} = (\mathbf{1} + \mathbf{U})\ \mathbf{x}\ \mathbf{m_s} \qquad (3)$$

Onde: m = massa de solo na umidade real (g);

U = umidade do solo;

ms = massa de solo desejada (seca) (g).

A mesma diretriz recomenda que a umidade do solo seja estabelecida em 75% da capacidade máxima de campo, por isso massas adequadas de água foram adicionadas aos respectivos solos. O cálculo foi realizado utilizando a equação 4.

$$\mathbf{V_a} = \left[\frac{(\mathbf{CC\ x\ 0{,}75})}{\mathbf{100}} - \mathbf{U}\right] \mathbf{x\ m_s} \qquad (4)$$

Onde: V_a = volume de água adicionado (mL);
CC = capacidade de campo;
U = umidade;
ms = massa de solo desejada (seca).(g).

O teor de umidade, a capacidade de campo e a massa de solo utilizada para cada tipo de solo no estudo estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Teor de umidade, capacidade máxima de campo e massa de solo utilizada no ensaio de degradação e mineralização

Parâmetros	Solos		
	LVd[1]	**FFc[2]**	**LVe[3]**
Teor de Umidade	0,046	0,178	0,242
Capacidade de Campo (%)	21,97	23,38	31,05
Massa de solo (g)	52,32	58,91	62,11
Volume de água (mL)	5,92	0	0

[1] Latossolo Vermelho distrófico. [2] Plintossolo Pétrico concrecionário. [3] Latossolo Vermelho eutrófico.

3.2.4 Condução do ensaio de mineralização e degradação

O ensaio foi conduzido em frascos de Bartha (Figura 3.2), que consiste em um sistema fechado formado por uma câmara onde pode ocorrer a degradação de compostos orgânicos por microrganismos e uma alça lateral onde o $^{14}CO_2$ desprendido é solubilizado em solução de hidróxido de sódio (NaOH).

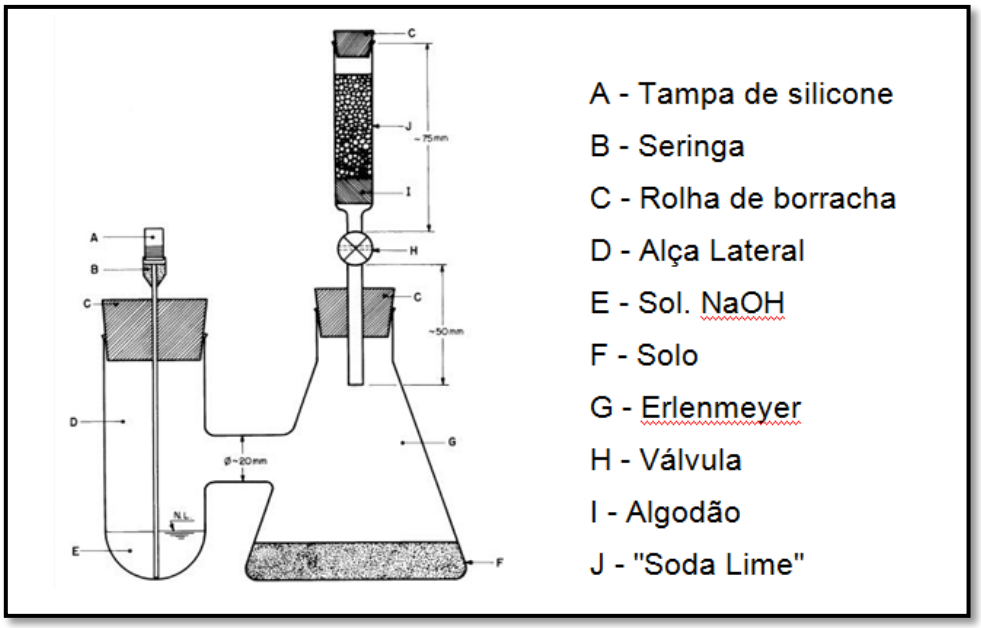

Figura 3.2 - Corte lateral do frasco de Bartha. Adaptado de ABNT NBR14283

Os frascos de Bartha foram inicialmente pesados vazios, depois com as devidas quantidades de solo (Tabela 3.2), e pesados novamente após o acréscimo de água para o solo LVd. No período de 10 dias foram pré-incubados para reestabelecer o equilíbrio do metabolismo microbiano em sala semi-escura com temperatura controlada a 20 ± 2°C.

Em cada frasco de Bartha, foi aplicado 200 µL da solução de ^{14}C-aminociclopiraclor com radioatividade de 16,98 kBq (1.018.771 dpm), pureza radioquímica de 99,5% e atividade específica 1,57 MBq mg^{-1}, que corresponde a 2,4 vezes a dose máxima recomendada para cultura de cana-de-açúcar, e 4 vezes a dose máxima recomendada para pastagem, admitindo a densidade do solo de 1200 kg m^{-3} e profundidade de 0,1 m.

Após aplicação do herbicida a todos os frascos de Bartha, os solos foram individualmente homogeneizados com auxílio de espátula, e então fechados com tampas de borracha, acopladas a um filtro de "*soda lime*", cuja função é impedir a entrada de CO_2 atmosférico ao sistema e impedir o desprendimento do CO_2 produzido dentro do sistema para atmosfera. À alça lateral de cada frasco, foram adicionadas alíquotas de 10 mL de NaOH 0,2 mol L^{-1}. Os frascos foram incubados por 126 dias em sala semi-escura com temperatura controlada a 20 ± 2°C.

Semanalmente (7, 14, 21, 28, 35, 42, 49, 56, 63, 70, 77, 84, 91, 98, 105, 112, 119 e 126 dias após a aplicação do herbicida) as alíquotas de 10 mL de NaOH foram coletadas e substituídas por soluções recém preparadas. Em cada tempo, alíquotas de 1 mL das coletas de NaOH foram pipetadas em duplicata e transferidas para frascos de cintilação contendo 10 mL de solução cintiladora insta-gel plus. As amostras foram homogeneizadas e analisadas em Espectrômetro de Cintilação Líquida (ECL). Os resultados foram expressos em porcentagem de $^{14}CO_2$ evoluído em relação a radioatividade aplicada inicialmente.

As extrações do ^{14}C-aminociclopiraclor aplicado aos solos foram realizadas semanalmente (0, 7, 14 e 28 dias) e quinzenalmente (42, 56, 70, 84, 98, 112 e 126 dias) seguindo a metodologia validada por Nanita e colaboradores (2009).

Os solos foram retirados dos frascos de Bartha e transferidos para frascos de teflon com capacidade de 250 mL com auxílio de funil do mesmo material (Figura 3.3). A cada frasco adicionou-se 100 mL da solução de acetonitrila e água acidificada 0,2% de ácido fórmico (80:20, v/v) e homogeneizou-se em banho de ultrassom a 60°C por 30 minutos. Posteriormente, os tubos foram centrifugados a 4000 rpm por 15 minutos (Figura 3.4). O processo foi realizado mais uma vez e repetidos outras duas vezes, adicionando 100 mL da solução de acetonitrila e acetato de amônio 0,15 mmol L^{-1} (70:30, v/v) em cada uma. Os sobrenadantes foram combinados em frasco Schott e pesados em balança semi-analítica.

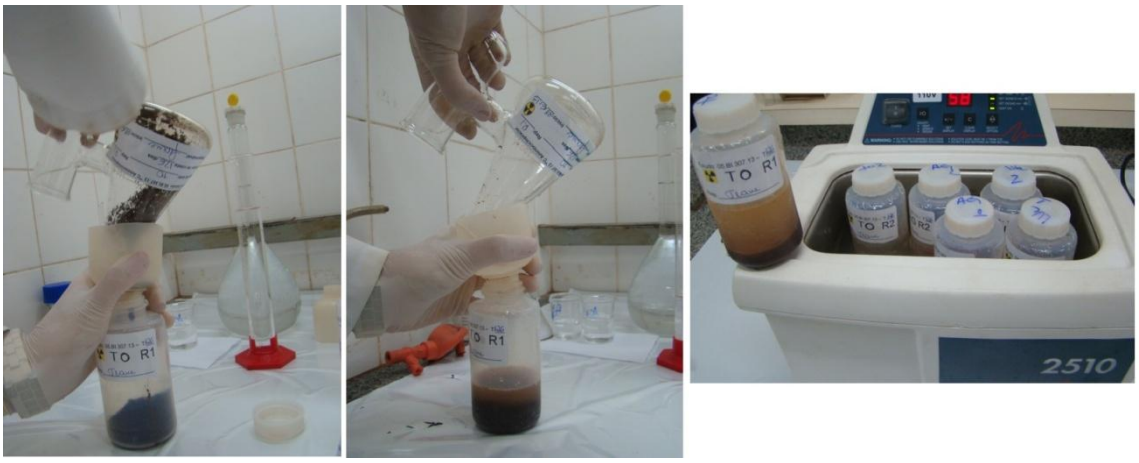

Figura 3.3 - Extração do herbicida aminociclopiraclor

Figura 3.4 - Extração do aminociclopiraclor e secagem do solo

Alíquotas de 1 mL de cada extrato foram pipetadas em duplicata para frascos de cintilação contendo 10 mL de solução cintiladora e analisados por ECL. Os extratos foram concentrados a 50°C em evaporador rotativo a vácuo, e reconstituídos com solução de acetonitrila e água (1:1, v/v/).

Para avaliação de metabólitos, os extratos concentrados foram analisados por cromatografia em camada delgada (*Thin Layer Chromatography* - TLC). Em placas de sílica previamente ativadas a 250°C por duas horas, foram aplicados 100 µL dos extratos (0 e 126 dias após o tratamento (DAT)) e do padrão de aminociclopiraclor. As placas foram colocadas em cuba cromatográfica, contendo 100 mL da solução de acetonitrila e água ultra pura (70:30, v/v). Após a eluição do solvente, a placa foi retirada da cuba e permaneceu exposta em capela até a completa evaporação do solvente. Procedeu-se a análise em analisador automático de TLC.

Realizadas as extrações, os frascos de teflon com os solos foram levados para estufa com circulação de ar, onde permaneceram a 40°C por 48 horas para secagem (Figura 3.4). Depois os solos foram moídos em moinho e armazenados em embalagens plásticas, devidamente identificadas.

Subamostras de cada solo foram pesadas em triplicata (0,2 g) para oxidação em oxidador biológico para determinação do resíduo ligado ao solo.

Mensalmente foram verificados os teores de umidade dos frascos incubados, quando a diferença entre as massas relativas ao tempo zero foram inferiores a 5%, adicionou-se água destilada para manter o teor de umidade de cada solo.

Os dados de mineralização de aminociclopiraclor avaliados pela liberação de $^{14}CO_2$ foram ajustados ao modelo de cinética de primeira ordem (Equação 5).

$$\mathbf{ln}\frac{\mathbf{C}}{\mathbf{C_0}} = -\mathbf{k.t} \qquad (5)$$

Onde: C = concentração do herbicida remanescente no solo no tempo t (%);
C_0 = concentração do herbicida no solo no tempo zero (%);
k = constante de velocidade de mineralização;
t = tempo de incubação (dias).

A meia vida de mineralização ($t_{1/2\ min}$) corresponde ao tempo necessário para que ocorra mineralização da metade do carbono potencialmente mineralizável durante o período de incubação (MARTINES et al., 2006). Após a determinação da constante da velocidade de mineralização (k), foi calculada a meia vida de mineralização (Equação 6)

$$\mathbf{t_{1/2}\ min} = \frac{\mathbf{ln\,2}}{\mathbf{k}} \qquad (6)$$

Onde: k = constante de velocidade de mineralização;

As médias resultantes da meia vida de mineralização para cada tipo de solo foram comparadas pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

3.3 Resultados e Discussão

O controle de qualidade do ensaio foi verificado através do balanço de massas. A somatória das porcentagens da radioatividade obtidas da evolução de $^{14}CO_2$, da extração do herbicida com solventes e da oxidação dos solos estão compreendidos no intervalo de 90 - 110% e descritos na Tabela 3.4.

O despreendimento de $^{14}CO_2$ foi avaliado semanalmente durante 126 dias, e está ilustrada na Figura 3.5. A porcentagem média de evolução de $^{14}CO_2$ foi de 0,41 (± 0,07), 0,34 (± 0,09) e 0,53 (± 0,06) e o total acumulado foi de 7,46 (± 0,20), 6,15 (± 0,19) e 9,48 (± 0,23) para os solos LVd, FFc e LVe respectivamente. A taxa de mineralização do herbicida aminociclopiraclor foi diferente entre os solos avaliados, e não apresentaram correlação com os teores de argila e matéria orgânica.

A taxa de mineralização de herbicidas no solo é função de múltiplos fatores como densidade da população microbiana, propriedades físico-químicas dos solos e dos agrotóxicos, biodisponibilidade da molécula, além de pH, umidade, nutrientes etc. (SOUZA et al., 1999).

A mineralização do herbicida aminociclopiralcor não ultrapassou 10% nos três solos avaliados durante 126 dias, estes dados corroboram com os reportados por Durkin (2012), em que a máxima porcentagem de evolução de CO_2 observada foi de 23% em estudo realizado durante 360 dias.

A meia vida de mineralização do herbicida aminociclopiraclor em cada solo está apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Meia vida de mineralização do herbicida aminociclopiraclor (dias)

Solo	Meia vida de mineralização (dias)
LVd	1128 (±32) b
FFc	1376 (±43) a
LVe	877 (±22) c

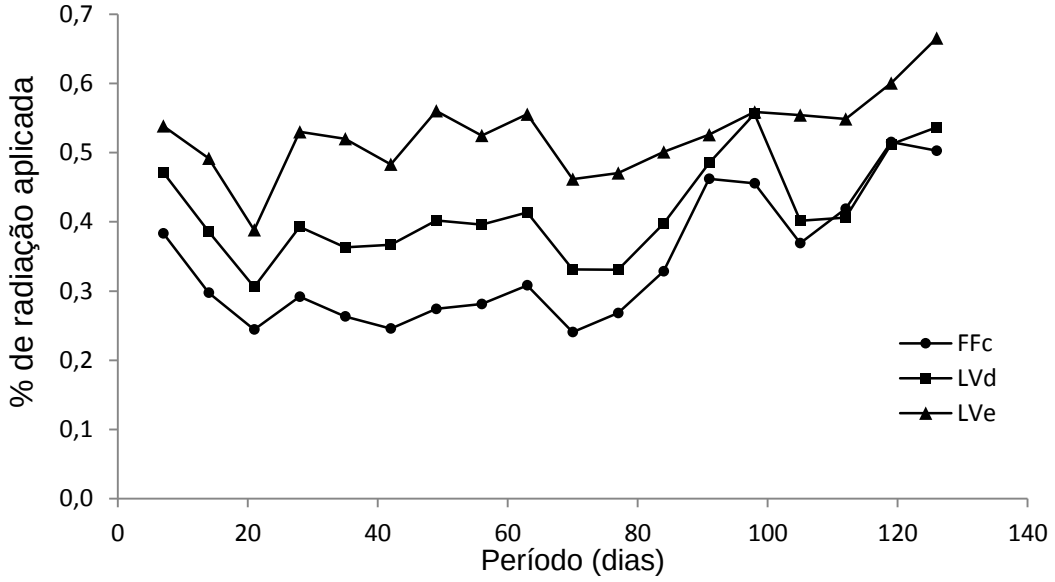

Figura 3.5 - Evolução de $^{14}CO_2$ em relação a radioatividade total aplicada

Observando as características dos latossolos (LVd e LVe), verificou-se que o LVe apresentou maior teor de matéria orgânica e menor tempo de meia-vida de mineralização. Segundo Oliveira e Brighenti (2011) solos com maior teor de matéria orgânica, apresentam maior atividade biológica, por isso maiores taxas de mineralização são esperadas. Por outro lado, solos com elevados teores de matéria orgânica podem adsorver com maior intensidade compostos orgânicos, promovendo a formação dos resíduos ligados, dificultando a degradacão dos compostos orgânicos.

No entanto, o solo FFc, apesar de apresentar maior teor de matéria orgânica (35 g kg^{-1}) entre os três solos contemplados neste estudo, apresentou a menor taxa de mineralização. Pode-se inferir que a taxa de mineralização do herbicida aminociclopiraclor é dependente de outros fatores, além do teor de matéria orgânica.

A sorção tem sido reportada como um fator bastante influente nas taxas de mineralização, pois quanto maior a sorção dos agrotóxicos aos colóides do solo, menor a sua disponibilidade na solução do solo passível de absorção e/ou biodegradação (SOUZA et al., 1999; GEVAO et al., 2000).

O estudo de sorção do aminociclopiraclor, demonstrou que aproximadamente 48% do herbicida é sorvido aos colóides do solo FFc, e que destes, 35% é dessorvido, ou seja, retorna a solução do solo. Este trabalho foi realizado com doses superiores as doses máximas recomendadas para as culturas de cana-de-açúcar e pastagem em razão da baixa radioatividade específica do aminociclopiraclor e da

sensibilidade do ECL, então supõe-se que a elevada concentração do aminociclopiraclor aplicada e disponível na solução do solo possa ter causado toxicidade aos microrganismos presentes no solo (MILOŠEVIÃ, 2002) proveniente de Tocantins (FFc), o que justificaria a menor taxa de mineralização.

Os valores obtidos neste estudo utilizando solos brasileiros são superiores aos relatados por Durkin (2012), onde a meia vida em diferentes tipos de solos norte americanos em condições aeróbias variaram entre 103 e 433 dias, ao passo que em condições anaeróbias atingiram 6932 dias.

A elevada variação do tempo de meia vida de mineralização obtidos com os solos norte americanos em condições aeróbias e anaeróbias, reforça a ideia sobre a toxicidade aos microrganismos, por isso, para melhor compreensão e avaliação da meia vida do aminociclopiraclor em solos brasileiros, é recomendável a realização de novos estudos, com diferentes doses do herbicida, juntamente com a avaliação de atividade microbiana ao longo do tempo de exposição ao herbicida.

Tabela 3.4 - Balanço de massas do ensaio de degradação e mineralização do herbicida aminociclopiraclor

Solo	Parâmetro	Período das extrações (dias)										
		0	7	14	28	42	56	70	84	98	112	126
		% de radiação aplicada										
LVd[1]	$^{14}CO_2$ evoluído	0,0	0,4	0,7	0,9	1,7	2,3	2,8	3,4	4,3	5,1	6,2
	^{14}C extraído	90,9	77,0	72,6	73,9	69,5	71,3	67,5	68,1	63,1	59,1	59,0
	^{14}C oxidado	6,5	19,5	25,8	20,4	23,6	20,4	23,0	22,4	27,8	30,2	32,4
	Total	97,5	96,9	99,1	95,2	94,8	94,0	93,4	93,9	95,2	94,4	97,6
FFc[2]	$^{14}CO_2$ evoluído	0,0	0,5	0,9	1,2	2,3	3,1	3,8	4,6	5,6	6,4	7,5
	^{14}C extraído	94,2	88,5	83,5	78,5	75,5	71,8	67,4	65,2	62,5	62,3	60,0
	^{14}C oxidado	3,0	7,9	11,0	12,3	22,5	19,7	21,4	21,3	22,3	25,5	22,5
	Total	97,2	96,9	95,3	92,0	100,2	94,6	92,6	91,0	90,5	94,3	90,0
LVd[3]	$^{14}CO_2$ evoluído	0,0	0,5	1,0	1,4	3,0	4,0	5,1	6,0	7,1	8,2	9,5
	^{14}C extraído	88,9	81,3	78,8	72,0	66,7	66,4	62,8	66,0	56,3	59,4	44,9
	^{14}C oxidado	9,6	17,3	17,2	22,1	26,2	25,2	28,5	27,3	34,2	31,7	41,4
	Total	98,5	99,2	97,0	95,4	95,8	95,6	96,3	99,3	97,6	99,3	95,8

[1] Latossolo Vermelho distrófico. [2] Plintossolo Pétrico concrecionário. [3] Latossolo Vermelho eutrófico.

A taxa de recuperação do herbicida aminociclopiraclor obtida através de extração com solventes decresceu no intervalo de tempo de 126 dias de avaliação, e o decréscimo foi de 34% para o solo LVd, 32% para o solo FFc, e 44% para o LVe. A diminuição na taxa de recuperação através de extração com solventes indica a tendência deste herbicida a formação de resíduo ligado.

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define resíduos ligados como espécies químicas provenientes de agrotóxicos, aplicados de acordo com as boas práticas agrícolas, que não podem ser extraídos por métodos que não alterem significativamente a natureza da molécula (GEVAO et al., 2000).

Os resíduos ligados são constituídos pela somatória do composto original e suas frações imobilizadas nos colóides do solo, que impossibilitados de retornarem a solução do solo, tornam-se indisponíveis para as plantas e/ou microrganismos que vivem no solo. Consequentemente as taxas de absorção, mineralização e/ou degradação são reduzidas, acarretando na maior persistência do agrotóxico no meio ambiente.

Os radiocromatogramas representativos obtidos por TLC estão ilustrados na Figura 3.7. A avaliação dos extratos por esta técnica não permitiu avaliar a separação de possíveis metabólitos.

No entanto, já foram identificados e reportados na literatura cinco metabólitos do herbicida aminociclopiraclor, que estão representados repectivamente na Figura 3.6: *5-Chloro-2-cyclopropyl-pyrimidin-4-ylamine, 4-Cyano-2-cyclopropyl-1H-imidazole-5-carboxylic acid, Cyclopropanecarbo-xamide, Cyclopropane-carboxylic acid e Cyclopropanecarboximid-amide* (DURKIN, 2012).

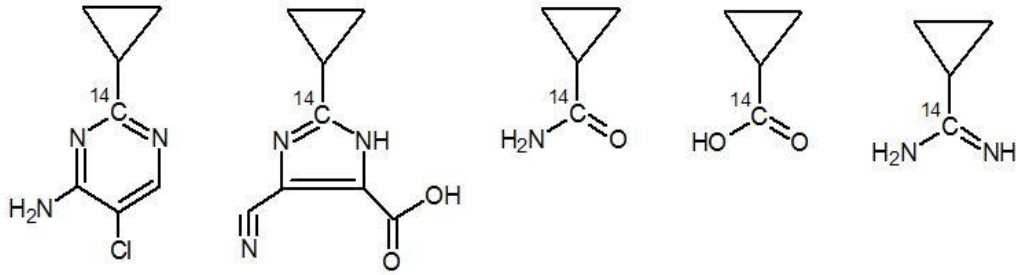

Figura 3.6 - Estruturas moleculares dos metabólitos do ^{14}C-aminociclopiraclor (adaptado de Durkin, 2012)

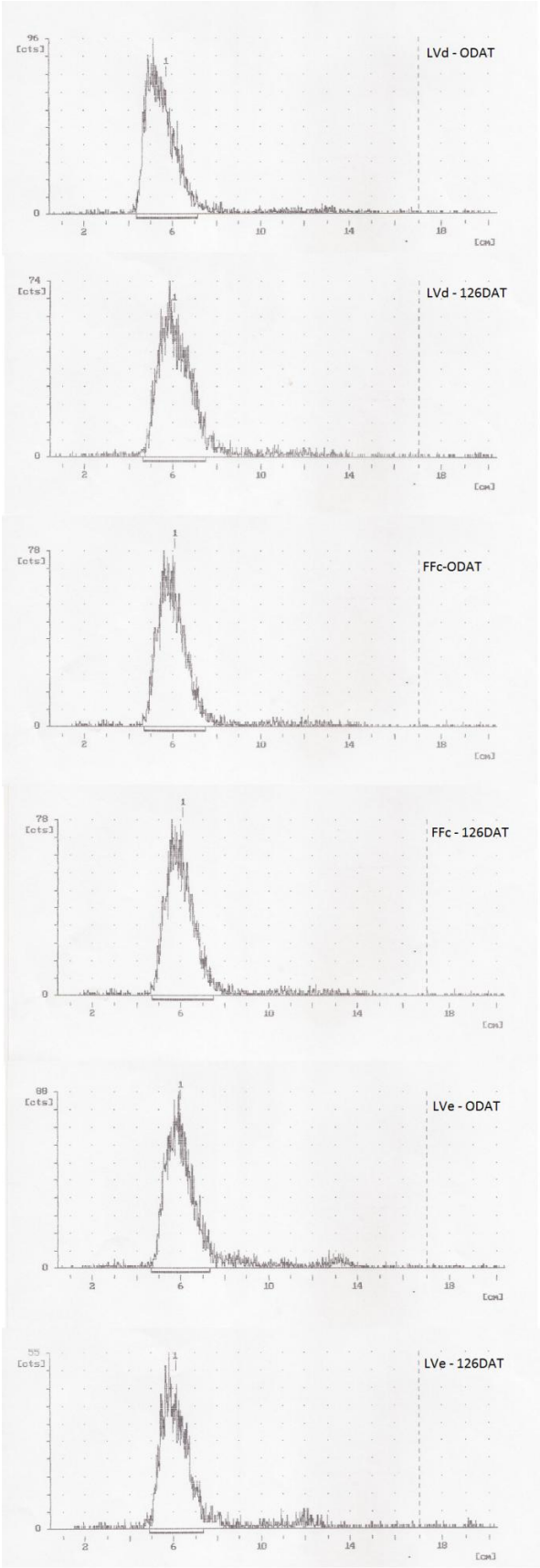

Figura 3.7 - Radioromatogramas representativos dos extratos analisados por TLC

3.4 Conclusões

A mineralização do herbicida aminociclopiraclor não ultrapassou 10% nos três solos avaliados durante 126 dias. A dissipação do herbicida foi mais rápida no Latossolo Vermelho eutrófico, seguido pelo Latossolo Vermelho distrófico, e mais lenta no Plintossolo Pétrico concrecionário.

Entre os latossolos, o tempo de meia vida foi inversamente proporcional a quantidade de matéria orgânica.

A quantidade do herbicida aminociclopiraclor extraível foi reduzida em aproximadamente 37% para os solos estudados após o período de 126 dias, indicando a tendência a formação de resíduos ligados.

O sistema de eluição utilizado na técnica de cromatografia em camada delgada não foi adequado para separar e qualificar a presença de metabólitos extraíveis.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. **Agrotóxicos e toxicologia**. Brasília, DF, 2014. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Situacao+de+Pleitos+de+Registro>. Acesso em: 05 jan. 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 14283. Resíduos em solos** - Determinação da biodegradação pelo método respirométrico. Rio de Janeiro, 1999. 8 p.

BLANCO, F. M. G.; ALMEIDA, S. D. B.; MATALLO, M. B. Herbicide - Soil Interactions, Applied to Maize Crop Under Brazilian Conditions. In: PRICE, A. J.; KELTON, J. A. (Ed.). **Herbicides** - Current research and case studies in use. Rijeka, Croatia: InTech, 2013. p. 47-73.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas.** Campinas, Instituto Agronômico, 2009. 77 p. (Boletim Técnico, 106).

COSTA, M. A. **Efeito da matéria orgânica em alguns atributos do solo**. 1983. 137 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1983.

DUPONT. **DPX-MAT28**: herbicide. Wilmington, DE, 2009. 8 p. (Technical Bulletin). Disponível em: <https://lists.alaska.edu/pipermail/cnipm-l/attachments/20090310/f10dfb94/MAT28TechBulletin.pdf >. Acesso em: 07 mar. 2014.

DURKIN, P. R. **Aminocyclopyrachlor**: Human health and ecological risk assessment. Final report. Fayetteville, NY, 2012. 226 p. Disponível em: <http://www.fs.fed.us/foresthealth/pesticide/pdfs/Aminocyclopyrachlor.pdf> Acesso em: 11 fev. 2014.

FINKELSTEIN, B. L.; ARMEL, G. R.; BOLGUNAS, S. A.; CLARK, D. A.; CLAUS, J. S.; CROSSWICKS, R. J.; HIRATA, C. M.; HOLLINGSHAUS, G. J.; KOEPPE, M. K.; RARDON, P. L.; WITTENBACH, V.A.; WOODWARD, M. D. Discovery of aminocyclopyrachlor (proposed common name) (DPX-MAT28): a new broad-spectrum auxinic herbicide. In: ACS NATIONAL MEETING AND EXPOSITION, 236., 2008, Philadelphia, PA. Philadelphia, PA: ACS, 2008. Abstract. AGRO-19. Disponível em: <http://oasys2.confex.com/acs/236nm/techprogram/P1186197.HTM>. Acesso em: 11 fev. 2014.

GEVAO, B.; SEMPLE, K.T.; JONES, K.C. Bound pesticide residue in soil. A review. **Environmental Pollution**, London, v. 108, p. 3-14, 2000.

INSTITUTO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA. **Manual de testes para avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos**. 2. ed. Brasília, DF, 1990. 351 p.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC. **Compendium of chemical terminology** - Gold book. Version 2.3.3. Prague, 2014. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>. Acesso em: 11 mar. 2014.

LEWIS, D. F.; JEFFRIES, M. D.; STREK, H. J.; RICHARDSON, R. J.; YELVERTON, F. H. Effect of ambient moisture on aminocyclopyrachlor efficacy. **Weed Technology**, Champaign, v. 27, n. 2, p. 317–322, 2013.

MARTINES, A. M.; ANDRADE, C. A.; CARDOSO E. J. B. N. Mineralização do carbono orgânico em solos tratados com lodo de curtume. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 41, n. 7, p. 1149-1155, 2006.

MILOŠEVIÃ, N. A.; GOVEDARICA M. M. Effect of herbicides on microbiological properties of soil. **Proceedings for Natural Sciences**, Matica Srpska Novi Sad, v. 102, p. 5–21, 2002.

NANITA, S. C.; PENTZ, A. M.; GRANT, J.; VOGL, E.; DEVINE, T. J.; HENZE, R. M. Mass spectrometric assessment and analytical methods for quantitation of the new herbicide aminocyclopyrachlor and its methyl analogue in soil and water. **Analytical Chemistry**, Washington, DC, v. 81, n. 2, p. 797–808, 2009.

OLIVEIRA, M. F. de; BRIGHENTI, A. M. Comportamento de herbicidas no ambiente.In: OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (Ed.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011. p. 263-304.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT - OECD. **OECD Guidelines for Testing of Chemicals**. Test No. 307: Aerobic and Anaerobic Transformation in Soil. Paris, 2002. 17 p.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Métodos de análise de solos para fins de fertilidade.** Campinas: IAC, 2001. 284 p. (Boletim Técnico, 81).

SILVA, C. M. M. S.; MELO, I. S.; FAY E. F. Biotransformação de agrotóxicos e biorremediação. In: SILVA, C. M. M. S.; FAY E. F. (Ed.). **Agrotóxicos e ambiente.** Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. p. 145-192.

SILVA, F. A. S.; AZEVEDO, C. A. V. Principal components analysis in the software Assistat - Statistical Attendance. In: WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN AGRICULTURE, 7., 2009, Reno, NV. St. Joseph: ASABE, 2009. doi: 10.13031/2013.29066.

SOUZA, A. P.; FERREIRA, F. A.; SILVA, A. A.; CARDOSO, A. A.; RUIZ, H. A. Respiração microbiana do solo sob doses de glyphosate e de imazapyr. **Planta Daninha**, Rio de Janeiro, v. 17, n. 3, p. 387-398, 1999.

WEBER, J. B.; WHITACRE, D. M. Mobility of Herbicides in Soil Columns under Saturated- and Unsaturated-Flow Conditions. **Weed Science**, Ithaca, v. 30, n. 6, p. 579-584, 1982.

WESTRA, P.; NISSEN, S.; GAINES, T.; BEKUN, B.; LINDENMAYER, B.; SHANER, D. Aminocyclopyrachlor for invasive weed management and restoration grass safety in the central great plains. In: NORTH CENTRAL WEED SCIENCE SOCIETY ANNUAL MEETING, 2008, Champaign, IL. **Proceedings…** Madison, WI: North Central Weed Science Society of America, 2008. Abstract 203. Disponível em: <http://www.ncwss.org/proceed/2008/abstracts/203.pdf>. Acesso em: 07 fev. 2014.

4 SORÇÃO E DESSORÇÃO DO HERBICIDA AMINOCICLOPIRACLOR

Resumo

Dados sobre a dinâmica do aminociclopiraclor em solos são escassos, por isso este trabalho teve como objetivo a avaliação da sorção e dessorção do herbicida aminociclopiraclor em três solos brasileiros e a correlação da lixiviação com teor de argila, potencial hidrogeniônico do solo (pH) e matéria orgânica (MO). A sorção e dessorção do aminociclopiraclor foi avaliada em três solos brasileiros: Latossolo Vermelho distrófico (LVd - textura arenosa), Plintossolo Pétrico concrecionário (FFc - textura argilosa) e Latossolo Vermelho eutrófico (LVe - textura muito argilosa), utilizando o método “batch” com herbicida radiomarcado (^{14}C). O modelo de Freundlich apresentou ajuste adequado para a sorção e dessorção do aminociclopiraclor, com coeficientes de correlação superiores a 0,99 para os três solos avaliados. Os coeficientes de sorção variaram entre 0,37 e 1,34 enquanto os de dessorção variaram entre 3,62 a 5,36. Os coeficientes de sorção apresentam correlação positiva significativa com os teores de argila, o mesmo comportamento não foi verificado em relação ao pH. Os valores de Kf(des) foram maiores que seus respectivos Kf(sor), indicando que o processo de sorção é reversível, e a dissipação deste herbicida no ambiente pode ocorrer por lixiviação ou escoamento superficial.

Palavras-chave: Adsorção. Ácido pirimidinocarboxílico. Solos brasileiros. Espectrometria de cintilação líquida.

Abstract

Information about the dynamics of aminocyclopyrachlor at soils are scarce, so this study aimed to evaluate the sorption and desorption of herbicide aminocyclopyrachlor in three Brazilian soils, with different clay content, soil hydrogen potential (pH), organic matter (OM). The sorption and desorption of aminocyclopyrachlor was evaluated in three Brazilian soils: Latossolo Vermelho distrofico (LVd - sandy texture), Plintossolo Petrico concrecionario (FFc - clayey) and Latossolo Vermelho eutrófico (LVe - clayey), using the batch method with radiolabeled herbicide (^{14}C). The Freundlich model showed an adequate fit for the sorption and desorption of aminocyclopyrachlor, with correlation coefficients higher than 0.99 for the three test soils. The sorption coefficients ranged from 0.37 to 1.34 while the desorption ranged from 3.62 to 5.36. The sorption coefficients showed a significant positive correlation with the clay, the same behavior was not observed in relation to pH. The values of Kf (des) were greater than their respective Kf (sorption), indicating that sorption is reversible, and the dissipation of the herbicide in the environment can occur by leaching and runoff.

Palavras-chave: Adsorption. Pyrimidine carboxylic acids. Brazilian soils. Liquid scintillation spectrometry.

4.1 Introdução

O aminociclopiraclor (*6-amino-5-chloro-2-cyclopropylpyrimidine-4-carboxylic acid*) é um herbicida de amplo espectro no controle de plantas daninhas de folhas largas, anuais e perenes. É efetivo no controle de diversas espécies tanto em aplicação em pré ou pós-emergência, no entanto, independente da modalidade de aplicação, o destino dos herbicidas continua sendo o solo (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

Em contato com o solo, os herbicidas estão sujeitos a processos que regulam o seu destino no ambiente, como a retenção. A intensidade deste processo depende das características físico-químicas do herbicida e das características gerais do tipo de solo (PRATA, 2002).

A sorção de um herbicida ao solo refere-se ao seu processo de retenção de forma generalizada, pois não distingue processos específicos como adsorção, absorção e precipitação. As principais características do solo responsáveis pelo potencial de sorção são: os teores de argila e areia, e principalmente do conteúdo de matéria orgânica e pH da solução do solo (PRATA, 2002).

O comportamento de herbicidas ácidos, de caráter fraco é influenciado pelo pH da solução do solo, e podem se apresentar nas formas neutra e/ou iônica. Solos brasileiros agricultáveis apresentam um intervalo de pH entre 5 e 7, no qual o aminociclopiraclor se encontrará predominantemente na forma aniônica. Ácidos fracos desprotonados são geralmente pouco retidos pela maioria dos solos, devido à repulsão eletrostática (CABRERA et al., 2012).

O processo de dessorção representa o retorno do herbicida sorvido a solução do solo, e tem efeito bastante significativo no meio ambiente, principalmente em relação a moléculas orgânicas com elevada solubilidade em água, como o aminociclopiraclor, pois esse processo está intimamente ligado a mobilidade destes compostos na coluna de solo.

De forma geral, a literatura sobre o aminociclopiraclor ressalta seu baixo impacto ao meio ambiente e baixa toxicidade aos mamíferos, no entanto dados sobre a dinâmica em solo através de estudos sorção-dessorção deste herbicida ainda são escassos (OLIVEIRA et al., 2011), e o esclarecimento destes dados pode

contribuir para o manejo de aplicação adequado deste herbicida, minimizando assim possíveis impactos ao meio ambiente a longo prazo. Este trabalho teve como objetivo a avaliação da sorção e dessorção do herbicida aminociclopiraclor em três solos brasileiros com diferentes características.

4.2 Material e Métodos

O ensaio de sorção e dessorção foi realizado no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), localizado em Piracicaba, SP. A metodologia empregada foi estabelecida conforme as diretrizes da OECD - 106 "Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method" (OECD, 2000).

Dois solos utilizados no ensaio foram coletados nas regiões de Agudos - SP e Araguaína - TO, ambos destinados ao cultivo de pastagem, o terceiro solo foi coletado em canavial, na região de Piracicaba - SP. As coletas foram realizadas na primeira camada do solo (0 a 0,10 m), com prévia limpeza da camada vegetal. No laboratório, os solos foram dispostos em bandejas individuais, onde permaneceram a temperatura ambiente para secagem. Após a secagem foram peneirados em peneiras de 2,0 mm, armazenados a temperatura ambiente em embalagens plásticas, devidamente identificadas.

Subamostras representativas de cada solo foram enviadas ao Departamento de Ciência do Solo da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (ESALQ) para análises físicas e químicas, que foram realizadas de acordo com Camargo et al. (2009) e Raij et al. (2001). Os solos foram classificados como Latossolo Vermelho distrófico (LVd), Plintossolo Pétrico concrecionário (FFc) e Latossolo Vermelho eutrófico (LVe) conforme Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Atributos físicos e químicos* dos solos utilizados no ensaio de sorção e dessorção

Parâmetros	Solos		
	LVd[1]	**FFc[2]**	**LVe[3]**
Textura	Arenosa	Argilosa	Muito Argilosa
Areia (g kg^{-1})	843	494	134
Argila (g kg^{-1})	138	404	741
Silte (g kg^{-1})	19	102	125
pH ($CaCl_2$)	4,4	5,1	4,7
M.O. (g kg^{-1})	11	35	28
C. O. (g kg^{-1})	6	20	17
P (mg dm^{-3})	7	8	39
K ($mmol_c$ dm^{-3})	0,9	3,1	7,2
Ca ($mmol_c$ dm^{-3})	9	26	28
Mg ($mmol_c$ dm^{-3})	5	11	9
H+Al ($mmol_c$ dm^{-3})	28	34	52
SB ($mmol_c$ dm^{-3})	14,6	40,5	44,0
CTC ($mmol_c$ dm^{-3})	42,3	74,7	96,1
V (%)	35	54	46

*Análise realizada pelo Departamento de Ciência do Solo – ESALQ/USP.
[1] Latossolo Vermelho distrófico. [2] Plintossolo Pétrico concrecionário. [3] Latossolo Vermelho eutrófico.

O delineamento experimental foi conduzido inteiramente ao acaso, em um arranjo fatorial 3 x 5, sendo três tipos de solo e cinco concentrações avaliadas. O ensaio foi montado em frascos de teflon com capacidade de 50 mL. Alíquotas de 10 g de cada solo foram pesadas em duplicata nos tubos de teflon e o volume de solução de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) 0,01 mol L^{-1} utilizado foi de 10 mL, resultando na relação solo-solução 1:1 (m/v).

A sorção e a dessorção do herbicida aminociclopiraclor foram avaliadas em cinco concentrações relativas a dose máxima recomendada (DMR) para a cultura de pastagem (59,25 g ingrediente ativo por hectare (i.a. ha^{-1})), proporcionalmente 1, 2, 4, 6 e 8 vezes a DMR. As soluções radiomarcadas foram diluídas em solução de $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} e as massas de ingrediente ativo assim como as radiações correspondentes estão detalhadas na Tabela 4.2. As soluções foram preparadas utilizando o ^{14}C-aminociclopiraclor de 99,5% de pureza radioquímica e atividade específica 1,57 MBq mg^{-1}.

Tabela 4.2 - Relação entre dose aplicada, massa de ingrediente ativo e radioatividade das soluções

Identificação	Dose Aplicada	Massa de i. a.(µg)	Atividade (Bq mL^{-1})
C1	DMR	0,51	80
C2	2 x DMR	1,02	160
C3	4 x DMR	2,04	320
C4	6 x DMR	3,06	480
C5	8 x DMR	4,08	640

Depois de preparadas, alíquotas de 120 µL das soluções de concentração C1 a C5 foram pipetadas com auxílio de micropipeta automática em duplicata para frascos independentes contendo 10 mL de solução cintiladora insta-gel plus e analisadas em espectrômetro de cintilação líquida (ECL) para quantificação da concentração inicial.

Em duplicata, as soluções (C1 a C5) radiomarcadas foram adicionadas aos frascos com auxílio de pipeta volumétrica de 10 mL calibrada. Na sequência, os frascos foram levados para mesa agitadora orbital, em sala semi-escura com temperatura controlada a 20 ± 2 °C, e permaneceram sob agitação durante 24 horas a 200 rpm, para atingirem a concentração de equilíbrio.

Após o período de agitação, os frascos foram centrifugados a 3000 rpm durante 15 minutos, e então alíquotas de 1 mL do sobrenadante de cada tubo foram pipetadas em duplicata para frascos de cintilação contendo 10 mL de solução cintiladora insta-gel plus e analisados em ECL. A quantidade sorvida foi calculada pela diferença ente a concentração inicial e a concentração no sobrenadante após o equilíbrio. O restante do volume foi devidamente descartado.

O ensaio de dessorção foi conduzido nas mesmas condições da sorção. Aos tubos de teflon contendo solo e o material radiomarcado sorvido, foram adicionados 10 mL da solução de $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1}. Todos os frascos foram homogeneizados em mesa agitadora orbital por 24 horas a 200 rpm, em sala semi-escura com temperatura controlada a 20 ± 2 °C. Após o período de agitação, os frascos foram centrifugados, e alíquotas de 1 mL do sobrenadante foram pipetadas em duplicata para frasco de cintilação contendo 10 mL de solução cintiladora e analisados por ECL. A quantidade dessorvida foi calculada pela diferença entre a radioatividade sorvida no solo e a remanescente no sobrenadante.

Os ensaios acompanharam o branco de reagentes e a concentração controle. O primeiro refere-se a solução de $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} adicionada ao tubo sem solo, e segundo refere-se a solução radiomarcada (C1) adicionada ao tubo sem solo, com a finalidade de avaliar a possível aderência do material radiomarcado as paredes do tubo.

Os frascos de teflon com os solos foram levados para estufa, onde permaneceram a 40°C por 48 horas para secagem. Depois de completamente secos foram moídos em moinho e armazenados em embalagens plásticas, devidamente identificadas.

Subamostras de cada solo foram pesadas em triplicada (0,2 g) para oxidação em oxidador biológico, para determinação da quantidade de material radioativo ligado ao solo.

Os dados de sorção e dessorção foram ajustados ao modelo das isotermas de Freundlich (Equação 1)

$$\boldsymbol{Cs = K_f\ x\ C_e^{1/n}} \quad (1)$$

Onde: C_s = quantidade do herbicida sorvido no solo (µmol kg^{-1});

K_f = constante de equilíbrio de Freundlich µmol $^{(1-1/n)}$ $L^{1/n}$ kg^{-1};

C_e = concentração do herbicida na solução em equilíbrio (µmol L^{-1})

1/n = grau de linearidade da isoterma.

O coeficiente linear de sorção (K_d) foi calculado pela relação entre as concentrações remanescentes nos solos e as de equilíbrio (Equação 2).

$$\mathbf{K_d = \frac{C_s}{C_e}} \quad (2)$$

Onde:

K_d = coeficiente de sorção linear (L kg^{-1});

C_s = concentração do herbicida remanescente no solo (µmol kg^{-1});

C_e = concentração do herbicida na solução de equilíbrio (µmol L^{-1}).

O coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico do solo (K_{oc}) foi calculado pela Equação 3.

$$K_{oc} = \frac{K_d}{CO} x\ 100 \quad (3)$$

Onde: K_d = coeficiente de sorção linear (L kg^{-1});

K_{oc} = coeficiente de sorção linear normalizado para carbono orgânico (L kg^{-1});

CO = carbono orgânico do solo (%).

O coeficiente de histerese (H) foi calculado pela Equação 4, utilizando os parâmetros derivados das isotermas de Freundlich para sorção e dessorção.

$$H = \frac{1/n_{sor}}{1/n_{des}} \quad (4)$$

Onde: 1/n = grau de linearidade da isoterma.

4.3 Resultados e Discussão

O modelo de Freundlich apresentou ajuste adequado para a sorção do herbicida aminociclopiraclor, com coeficientes de correlação superiores a 0,99 para os três solos avaliados. Os parâmetros médios obtidos através das isotermas de Freundlich estão descritos na Tabela 4.3, e as mesmas demonstradas nas Figuras 4.1 a 4.3.

Tabela 4.3 - Parâmetros de Freundlich para sorção

Solos	$1/n_{(sor)}$	$K_{f\ (sor)}$	$K_{d\ sor}$	K_{oc}	Sorção
		$\mu mol^{(1-1/n)}\ L^{1/n}\ kg^{-1}$	L kg^{-1}		%
LVd	0,90	0,37	0,40	69	28
FFc	0,90	0,85	0,93	47	48
LVe	0,90	1,34	1,51	91	60

Os valores de 1/n obtidos pelas isotermas de sorção foram inferiores a 1, resultando na não linearidade e consequentemente na influência da concentração na capacidade de sorção do herbicida nos solos estudados. Neste caso, a medida que a concentração da solução do herbicida aumenta, a sorção de moléculas adicionais diminui, indicando a limitação da quantidade de sítios de adsorção para os solos avaliados (CHRISTOFFOLETI; LÓPEZ-OVEJERO, 2005; BOIVIN et al., 2005). O decréscimo de 0,1 neste parâmetro resultou na diferença de aproximadamente 20% nos valores de $K_{d(sor)}$ entre as concentrações mais baixas e elevadas utilizadas neste estudo (0,24 a 1,85 µmol L^{-1}).

Dentre os solos estudados, os graus de liberdade das isotermas foram iguais entre si ($1/n_{sor}$ = 0,9), possibilitando a comparação utilizando os valores de $K_{f(sor)}$. Os resultados obtidos neste trabalho, em função de $K_{f(sor)}$ foram relativamente baixos assim como aqueles obtidos por Oliveira Junior e colaboradores (2011) em 14 tipos de solos brasileiros (0,06 a 1,16 µmol $^{(1-1/n)}$ $L^{1/n}$ kg^{-1}).

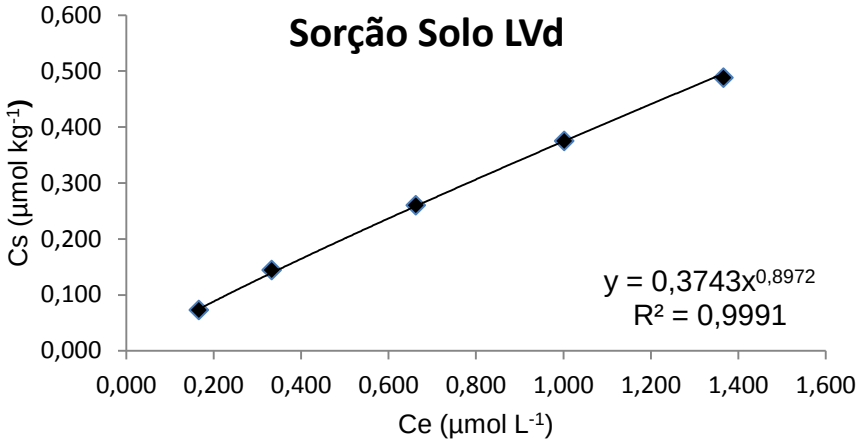

Figura 4.1 - Isoterma de sorção do herbicida ^{14}C-aminociclopiraclor ajustada ao modelo de Freundlich para o solo LVd

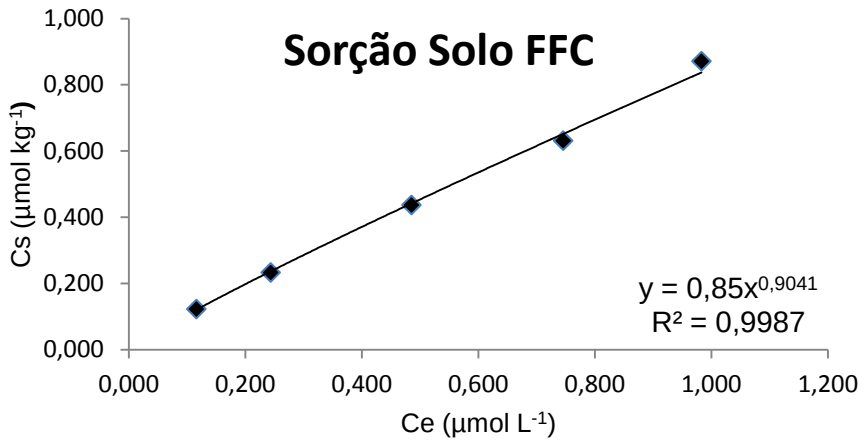

Figura 4.2 - Isoterma de sorção do herbicida ^{14}C-aminociclopiraclor ajustada ao modelo de Freundlich para o solo FFc

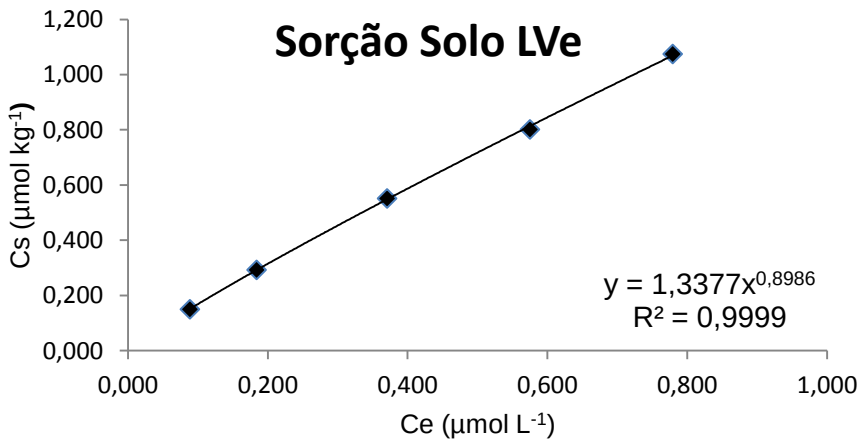

Figura 4.3 - Isoterma de sorção do herbicida ^{14}C-aminociclopiraclor ajustada ao modelo de Freundlich para o solo LVe

Quanto menor o valor de $K_{f(sor)}$, menor capacidade de sorção do herbicida, maior sua concentração disponível na solução do solo e consequentemente maior será a sua disponibilidade às plantas e aos microrganismos assim como a mobilidade.

Dentre os principais fatores que afetam o potencial de sorção de um herbicida ao solo destacam-se os teores de argila e areia, pH, e o conteúdo de matéria orgânica (ALONSO et al., 2011).

O Latossolo Vermelho eutrófico de textura muito argilosa apresentou valor de $K_{f(sor)}$ 3,6 vezes superior ao do Latossolo Vermelho distrófico de textura arenosa. Os coeficientes de sorção obtidos pelas isotermas foram relacionados aos teores de

argila de cada solo (LVd, FFc e LVd), observou-se correlação positiva e significativa (R^2 = 0,996; p < 0,05) e a função que a descreve é $K_{f(sor)}$ = 0,17 x argila (%) + 0,016. A correlação positiva é esperada, pois a argila é uma fração mineral de elevada superfície específica e cargas elétricas que contribuem para capacidade sortiva de água, nutrientes e moléculas orgânicas.

Os coeficientes de sorção linear normalizado para carbono orgânico (K_{oc}) reduziram a variabilidade entre os coeficientes de 3,6 para 1,9, no entanto a correlação destes coeficientes de sorção com os teores de carbono e matéria orgânica não foram significativas.

O aminociclopiraclor é um ácido carboxílico, de caráter fraco com pKa igual a 4,65. O solo LVe de pH 4,7, apresentou maior coeficiente de sorção em relação ao demais solos. Quando o pH é igual ao pKa, a concentração do aminociclopiraclor nas formas neutra e aniônica são iguais, e a redução da quantidade de cargas negativas pode favorecer a sorção de ácidos orgânicos.

O solo FFc de pH igual a 5,1 (pH > pKa) apresentou menor coeficiente de sorção em relação ao LVe. Em situações onde o pH da solução do solo é superior ao pKa, a molécula encontra-se preferencialmente na forma aniônica, e nestas circunstâncias estes ânions são repelidos pela carga elétrica líquida negativa dos solos e por isso é comum observar baixos valores de sorção (REGITANO et al., 2001).

Em solos com valores de pH inferiores ao pKa, como verificado para o Latossolo vermelho distrófico, a maior concentração do herbicida se encontra na forma neutra, no entanto este solo apresentou o menor coeficiente de sorção, diferentemente do esperado, pois segundo Cabrera e colaboradores (2012), a medida que o pH do solo diminui a proporção de moléculas neutras aumenta, e maiores valores de sorção são esperados.

Os solos contemplados neste estudo não apresentaram correlação linear significativa entre os coeficientes de sorção e os valores de pH. Estudos de sorção e dessorção do aminociclopiraclor em solos brasileiros e norte americanos com pH superiores ao pKa também não demonstraram correlação. (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2011; 2013).

Herbicidas da classe das auxinas, que pertencem ao grupo químico ácido piridinocarboxílico, como o picloram e aminopiralide, geralmente apresentam correlação positiva entre coeficientes de sorção e pH da solução do solo, porém a

literatura tem reportado correlações positivas, negativas e também ausência de correlação (WEBER et al., 2004; FAST et al., 2010).

Os dados da literatura para aminociclopiraclor correlacionando coeficientes de sorção e pH são escassos, pois trata-se de uma molécula nova, portanto para melhor avaliar a influência do pH no processo de sorção do aminociclopiraclor é necessário a realização ensaios de sorção com variações de pH em um mesmo tipo de solo.

Os coeficientes de sorção foram também relacionados as concentrações de cálcio, magnésio e alumínio, porém nenhuma correlação significativa foi observada.

O modelo de Freundlich também apresentou ajuste adequado para a dessorção do aminociclopiraclor, com coeficientes de correlação superiores a 0,99 para os três solos avaliados. Os parâmetros obtidos através das isotermas de Freundlich estão descritos na Tabela 4.4, e as mesmas demonstradas nas Figuras 4.4 a 4.6.

Tabela 4.4 - Parâmetros de Freundlich para dessorção

Solos	**$1/n_{(des)}$**	**$K_{f\,(des)}$** **$\mu mol^{(1-1/n)}\ L^{1/n}\ kg^{-1}$**	**$K_{d\,desr}$** **$L\ kg^{-1}$**	**Dessorção** **%**
LVd	0,95	5,36	6,19	37
FFc	0,96	3,62	4,00	35
LVe	0,94	4,34	5,00	26

Os valores de $1/n_{des}$ obtidos pelas isotermas de dessorção foram superiores aqueles observados para sorção, sugerindo que a dessorção é menos influenciada pela concentração do herbicida nos solos. Os dados de $1/n_{des}$ resultantes deste trabalho são superiores ao range reportado na literatura, que compreende o intervalo de 0,20 a 0,65 (OLIVEIRA JUNIOR et al., 2011).

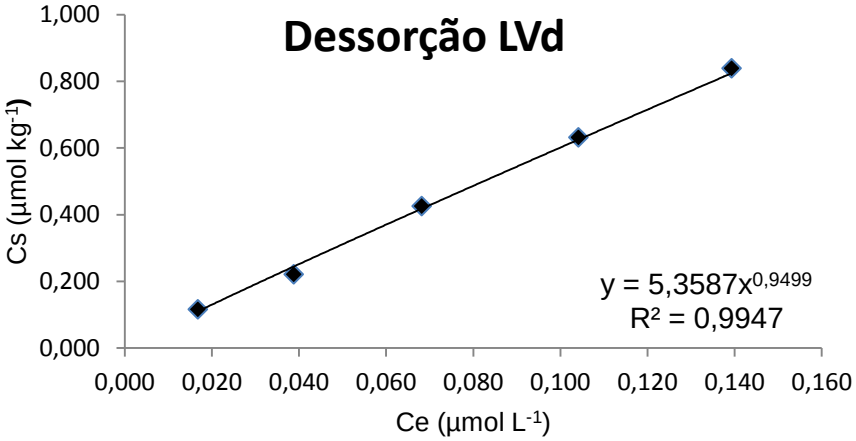

Figura 4.4 - Isoterma de dessorção do herbicida ^{14}C-aminociclopiraclor ajustada ao modelo de Freundlich para o solo LVd

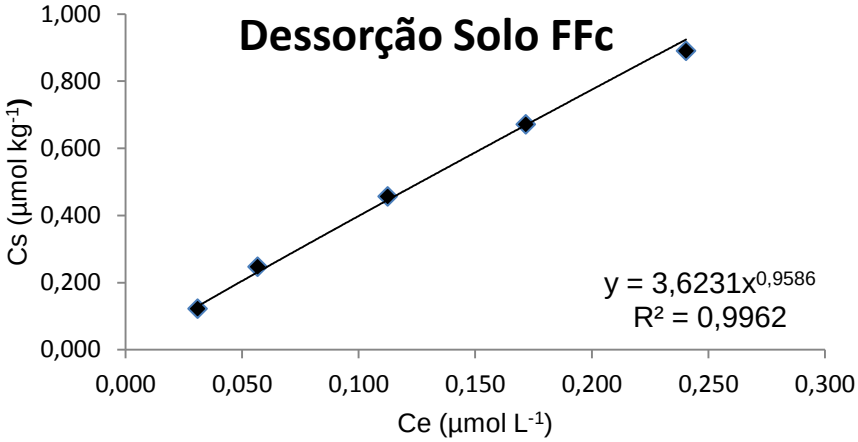

Figura 4.5 - Isoterma de dessorção do herbicida ^{14}C-aminociclopiraclor ajustada ao modelo de Freundlich para o solo FFc

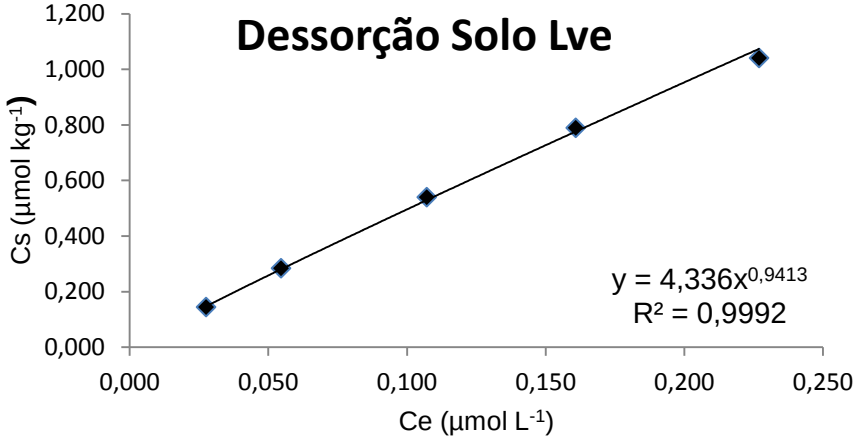

Figura 4.6 - Isoterma de dessorção do herbicida ^{14}C-aminociclopiraclor ajustada ao modelo de Freundlich para o solo LVe

Os coeficientes de dessorção foram superiores aos de sorção, aproximadamente 14 vezes para o solo LVd, e aproximadamente 4 e 3 vezes para os solos FFc e LVe respectivamente. Os $K_{f(des)}$ apresentaram correlação linear negativa e significativa com os valores de pH da solução do solo (R^2 = 0,97; $p < 0,05$). As correlações entre os coeficientes de dessorção e os teores de carbono e matéria orgânica foram lineares, negativas (R^2 = 0,69; R^2 = 0,89) e significativas ($p < 0,05$), indicando que o processo de retenção do aminociclopiraclor é maior em solos com maior teor de material orgânico.

Os coeficientes de histerese (H) para os solos LVd, FFc e LVe foram 0,95, 0,94 e 0,96 respectivamente e não apresentaram correlações aos teores de argila, como reportado por Oliveira Junior e colaboradores (2013). A dessorção do aminociclopiraclor não apresentou histerese, uma vez que $1/n_{des} > 1/n_{sor}$ para todos os três solos avaliados, estes dados indicam que a sorção do herbicida aminociclopiraclor é reversível, e apresenta apreciável mobilidade assim como abordado por Oliveira Junior (2011).

4.4 Conclusões

Em condições de laboratório, o herbicida aminociclopiraclor apresentou baixa capacidade de sorção, e elevada capacidade de dessorção para os três solos brasileiros estudados. Dentre os solos avaliados, a menor capacidade de sorção e a maior capacidade de dessorção foram verificadas no solo de textura arenosa (LVd).

Os coeficientes de sorção apresentam correlação positiva significativa com os teores de argila, o mesmo comportamento não foi verificado em relação ao pH.

Os valores de $Kf_{(des)}$ foram maiores que seus respectivos $Kf_{(sor)}$, indicando que o processo de sorção é reversível, e a dissipação deste herbicida no ambiente pode ocorrer por lixiviação ou escoamento superficial.

Referências

ALONSO, D. G.; KOSKINEN, W. C.; OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; MISLANKAR, S. Sorption desorption of indaziflam in selected agricultural soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 59, p. 13096–13101, 2011.

BOIVIN, A.; CHERRIER, R.; SCHIAVON, M. A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 61, p. 668–676, 2005.

CABRERA, A.; TRIGO, C.; COXA L.; CELIS, R.; HERMOSIN, M. C.; CORNEJO, J.; KOSKINEN, W. C. Sorption of the herbicide aminocyclopyrachlor by cation-modified clay minerals. **European Journal of Soil Science,** Oxford, v. 63, p. 694–700, 2012.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do instituto agronômico de campinas.** Campinas: Instituto Agronômico, 2009. 77 p. (Boletim Técnico, 106).

CHRISTOFFOLETI, P.J.; LÓPEZ-OVEJERO, R.F. **Dinâmica dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. Piracicaba: Ed. dos Autores, 2005. 85 p.

FAST, B. J.; FERRELL, J. A.; MACDONALD, G. E.; KRUTZ, L. J.; KLINE, W. N. Picloram and Aminopyralid Sorption to Soil and Clay Minerals. **Weed Science**, Ithaca, v. 58, n. 4, p. 484-489, 2010.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT - OECD. **OECD Guidelines for Testing of Chemicals**. Test No. 106: Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method. Paris, 2000. 44 p.

OLIVEIRA, M. F. de; BRIGHENTI, A. M. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (Ed.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011. p. 263-304.

OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; ALONSO, D. G.; KOSKINEN, C. W. Sorption desorption of aminocyclopyrachlor in selected Brazilian soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 59, p. 4045–4050, 2011.

OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; ALONSO, D. G.; KOSKINEN, C. W.; PAPEIRNIK, S. K. Comparative sorption, desorption and leaching potential of aminocyclopyrachlor and picloram. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, London, v. 48, n. 12, p. 1049-1057, 2013.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. 2002. 149 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Métodos de análise de solos para fins de fertilidade.** Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 284 p. (Boletim Técnico, 81).

REGITANO, J. B.; ALLEONI, L. R. F.; TORNISIELO V. L. Atributos de solos tropicais e a sorção de imazaquin. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, n. 4, p. 801-807, 2001.

WEBER, J. B.; WILKERSON, G. G.; REINHARDT, C. F. Calculating pesticide sorption coefficients (Kd) using selected soil properties. **Chemosphere**, Oxford, v. 55, p. 157–166, 2004.

5 LIXIVIAÇÃO DO HERBICIDA AMINOCICLOPIRACLOR

Resumo

Devido à escassez de informações quanto o potencial de lixiviação do herbicida aminociclopiraclor em solos brasileiros, objetivou-se neste trabalho avaliar o potencial de mobilidade deste herbicida e a correlação da lixiviação com teor de argila, capacidade de troca de cátions (CTC) e matéria orgânica (MO). A lixiviação do aminociclopiraclor foi avaliada em três solos brasileiros: Latossolo Vermelho distrófico (LVd - textura arenosa), Plintossolo Pétrico concrecionário (FFc - textura argilosa) e Latossolo Vermelho eutrófico (LVe - textura muito argilosa), sob simulação de 200 mm de chuva em 48 horas, em diferentes profundidades (0 a 30 cm) por espectrometria de cintilação líquida. Nos solos de textura argilosa (FFc e LVe), o aminociclopiraclor apresentou médias de lixiviação inferiores a 1%, e no solo de textura arenosa (LVd) superior a 3%. As concentrações do herbicida na primeira camada do solo (0-5 cm) apresentaram correlação positiva significativa com os teores de argila e CTC, o mesmo não foi observado em relação à matéria orgânica.

Palavras-chave: Potencial de lixiviação. Ácido pirimidinocarboxílico. Espectrometria de cintilação líquida.

Abstract

Due to lack of information of potential leaching of the herbicide aminocyclopyrachlor in brazilian soils, this study aimed to assess the potential mobility of this herbicide and the association of bleaching clay content, cation exchange capacity (CEC) and organic matter (OM). Leaching of aminocyclopyrachlor was evaluated in three brazilian soils: LVd (sandy texture), FFc (clay texture) and LVe (clay texture) under simulated 200 mm of rain in 48 hours at different depths (0 to 30 cm) by liquid scintillation spectrometry. In clayey soils (FFc and LVe), the Aminocyclopyrachlor presented averages of leaching less than 1%, in sandy soil (LVd) exceeding 3%. The concentrations of the herbicide in the topsoil (0-5 cm) showed significant positive correlation with clay content and CEC, the same was not observed for organic matter.

Keywords: Leaching potential. Pyrimidine carboxylic acids. Brazilian soils. Liquid scintillation spectrometry.

5.1 Introdução

O processo de lixiviação é definido como o movimento descendente dos herbicidas pelo perfil do solo (INOUE et al., 2010), é um processo complexo que envolve as características físico-químicas dos herbicidas e dos solos, além de outros fatores como a frequência e método de aplicação do herbicida e condições meteorológicas (MARIOT et al., 2009).

Dentre as características dos solos que influenciam o processo de lixiviação destacam-se a composição e o tamanho das partículas, teores de argila, areia e matéria orgânica, pH, teor e capacidade de retenção de água, e a topografia. Nesta perspectiva, as principais características dos herbicidas são sua retenção aos colóides do solo, persistência e solubilidade em água (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

A lixiviação é fundamental para incorporação superficial dos herbicidas ao solo, atingindo sementes ou plantas em germinação presentes nas primeiras camadas de solo, mas quando excessiva pode acarretar em injúrias a cultura ou na contaminação do perfil do solo e de águas subterrâneas, além de aumentar a sua persistência no ambiente, pois em camadas mais profundas a atividade microbiana é menor, e consequentemente menores serão as taxas de degradação.

O aminociclopiraclor *(6-amino-5-chloro-2-cyclopropylpyrimidine-4-carboxylic acid)* é um herbicida de amplo espectro de controle de plantas daninhas. Atualmente está em processo de registro no Brasil, e sua aplicação está prevista em solos destinados ao cultivo de pastagem e cana-de-açúcar (ANVISA, 2014). Pertence a classe das auxinas sintéticas, e apresenta baixa toxicidade a mamíferos, no entanto, embora estudos de campo relatem elevada eficiência de controle com pequenas doses de aplicação, este herbicida apresenta efeito residual no solo (WESTRA et al., 2008).

Para a determinação do potencial de lixiviação diversas técnicas podem ser utilizadas, como lixiviação em colunas de solo, em lisímetros, cromatografia de camada delgada de solo entre outras. A avaliação do potencial de lixiviação de herbicida em colunas de solo utilizando material radiomarcado propicia boa aproximação as condições de campo, e apresenta boa reprodutibilidade (OECD, 2002).

O aminociclopiraclor é um ácido carboxílico fraco (pka = 4,65), solúvel em água (S = 4,2 g L^{-1}). Herbicidas com estas características são susceptíveis a lixiviação e escoamento superficial, pois são fracamente retidos pelo solo (CABRERA et al., 2012), por isso determinar seu potencial de lixiviação é essencial para prever seu destino e distribuição no ambiente.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo a avaliação do potencial de lixiviação em colunas do herbicida aminociclopiraclor em três solos brasileiros de diferentes características. Objetivou-se, também, avaliar a correlação entre a lixiviação, teor de argila, capacidade de troca de cátions (CTC) e matéria orgânica (MO).

5.2 Material e Métodos

O ensaio de lixiviação foi realizado no Laboratório de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), localizado em Piracicaba, SP. A metodologia empregada foi estabelecida conforme as diretrizes da OECD - 312 "*Leaching in Soil Columns*" (OECD, 2004).

Dois solos utilizados no ensaio foram coletados nas regiões de Agudos - SP e Araguaína - TO, ambos destinados ao cultivo de pastagem, o terceiro solo foi coletado em canavial, na região de Piracicaba - SP. As coletas foram realizadas na primeira camada do solo (0 a 0,10 m), com prévia limpeza da camada vegetal. No laboratório, os solos foram dispostos em bandejas individuais, onde permaneceram a temperatura ambiente para secagem. Após a secagem foram peneirados em peneiras de 2,0 mm, armazenados a temperatura ambiente em embalagens plásticas, devidamente identificadas.

Subamostras representativas de cada solo foram enviadas ao Departamento de Ciência do Solo da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (ESALQ) para análises físicas e químicas, que foram realizadas de acordo com Camargo et al. (2009) e Raij et al. (2001). Os solos foram classificados como Latossolo Vermelho distrófico (LVd), Plintossolo Pétrico concrecionário (FFc) e Latossolo Vermelho eutrófico (LVe), conforme Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Atributos físicos e químicos* dos solos utilizados no ensaio de lixiviação

Parâmetros	Solos		
	LVd[1]	**FFc[2]**	**LVe[3]**
Textura	Arenosa	Argilosa	Muito Argilosa
Areia (g kg^{-1})	843	494	134
Argila (g kg^{-1})	138	404	741
Silte (g kg^{-1})	19	102	125
pH ($CaCl_2$)	4,4	5,1	4,7
M.O. (g kg^{-1})	11	35	28
C. O. (g kg^{-1})	6	20	17
P (mg dm^{-3})	7	8	39
K ($mmol_c$ dm^{-3})	0,9	3,1	7,2
Ca ($mmol_c$ dm^{-3})	9	26	28
Mg ($mmol_c$ dm^{-3})	5	11	9
H+Al ($mmol_c$ dm^{-3})	28	34	52
SB ($mmol_c$ dm^{-3})	14,6	40,5	44,0
CTC ($mmol_c$ dm^{-3})	42,3	74,7	96,1
V (%)	35	54	46

*Análise realizada pelo Departamento de Ciência do Solo – ESALQ/USP.
[1] Latossolo Vermelho distrófico. [2] Plintossolo Pétrico concrecionário. [3] Latossolo Vermelho eutrófico.

O ensaio foi montado em colunas de vidro de 50 cm de altura e 5 cm de diâmetro (Figura 5.1). Os solos foram uniformemente empacotados nas colunas em triplicata, totalizando 9 colunas. A extremidade inferior de cada coluna foi preenchida com lã de vidro, as partes cônicas com areia fina (lavada e seca em estufa a 100 °C), e o corpo da coluna com aproximadamente 30 cm de cada solo. Com a finalidade de garantir a reprodutibilidade do ensaio, em cada repetição foi adicionado a mesma massa de solo: LVd - 917 g, FFc - 805 g e LVe - 727 g. O ensaio foi conduzido em sala semi-escura com temperatura controlada a 20 ± 2 °C.

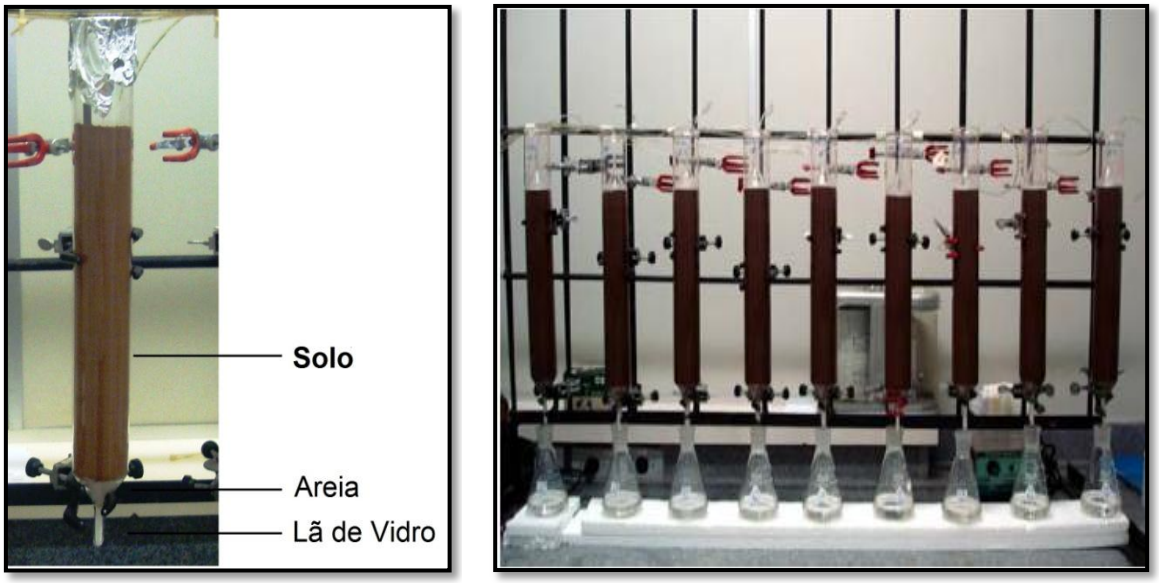

Figura 5.1 - Colunas de solo utilizadas no ensaio de lixiviação. (Adaptado de Dias, 2012)

As colunas foram inseridas em provetas de 2 L contendo solução de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) 0,01 mol L^{-1}, e sob fluxo ascendente foram umedecidas até o nível da solução alcançar o topo da coluna. Permaneceram inundadas por 30 minutos, em seguida foram retiradas das provetas e instaladas nos suportes para drenagem do excesso da solução de $CaCl_2$.

Ao topo de cada coluna, foram aplicados 200 µL da solução de ^{14}C-aminociclopiraclor com radioatividade de 16,98 kBq (1.018.771 DPM, 10,81 µg i.a.), pureza radioquímica de 99,5% e atividade específica 1,57 MBq mg^{-1}. Após aplicação da solução radiomarcada, as colunas foram cobertas com disco de lã de vidro, e sobre a lã, com um funil invertido, onde foram conectadas as mangueiras da bomba peristáltica pela qual a solução de $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} foi transferida para as colunas em um fluxo de 8,4 mL h^{-1} durante 48 horas, simulando uma chuva artificial de aproximadamente 200 mm (Figura 5.2).

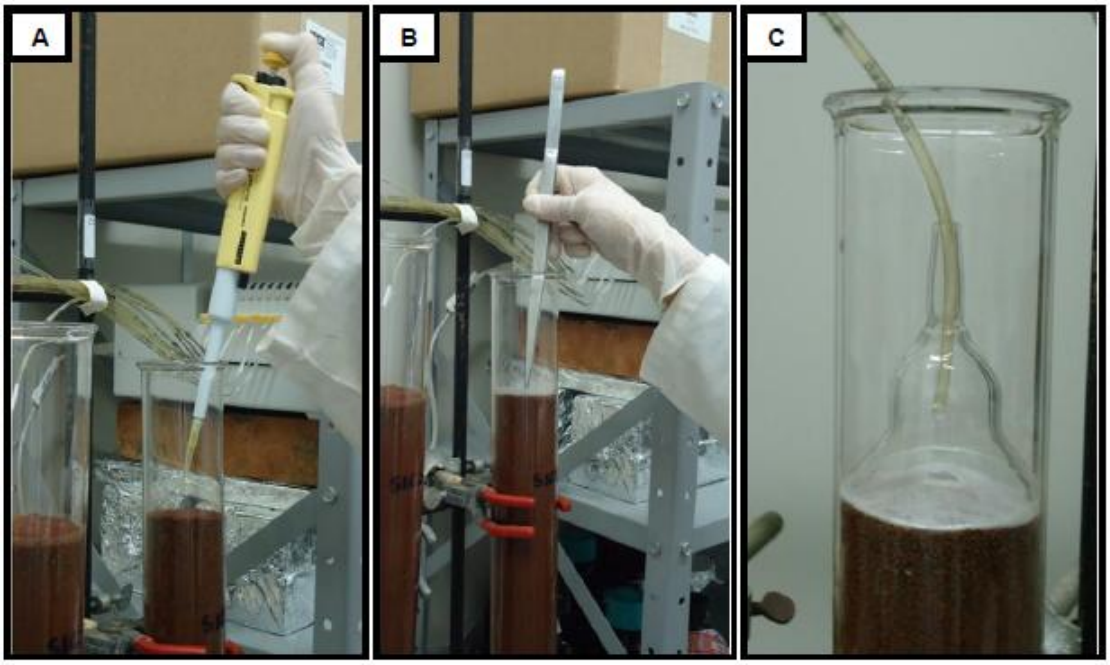

Figura 5.2 - (A) Aplicação do herbicida (B) Adição da lã de vidro e (C) Funil invertido com a mangueira. (Adaptado de Dias, 2012)

O potencial de mobilidade do ^{14}C-aminociclopiraclor foi avaliado através da coleta da solução de $CaCl_2$ lixiviado a cada 12 horas, totalizando 4 coletas de aproximadamente 100 mL cada. Em triplicata, alíquotas de 10 mL do lixiviado foram transferidas para frascos de cintilação junto a 10 mL de solução cintiladora insta-gel plus, em seguida as misturas foram homogeneizadas e analisadas em Espectrômetro de Cintilação Líquida (ECL).

Ao término das 48 horas, as colunas foram retiradas dos suportes e colocadas na posição horizontal. Na extremidade inferior da coluna foi aplicado um fluxo de ar comprimido para a retirada do solo, que foi seccionado em 6 partes (aproximadamente 5 cm), coletados individualmente em recipientes de alumínio para secagem a temperatura ambiente. Após a secagem, os solos foram pesados, homogeneizados e moídos em moinho. Subamostras de cada camada foram pesadas em triplicada (0,2 g) para oxidação em oxidador biológico para quantificação da radioatividade total (Figura 5.3).

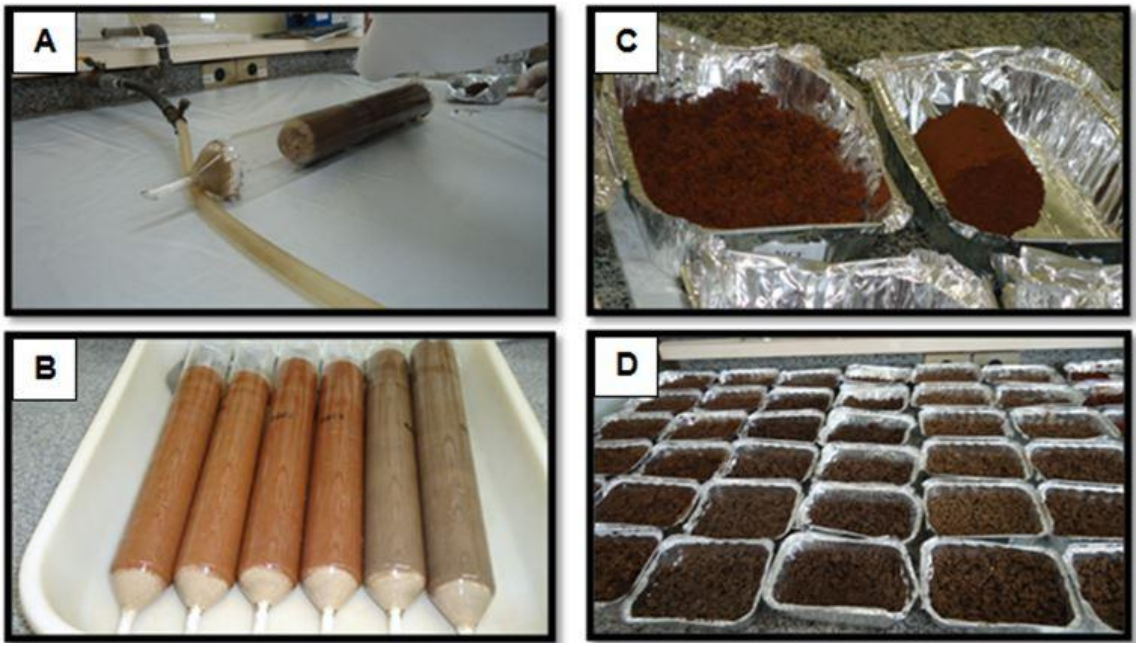

Figura 5.3 - (A e B) Colunas de solo após o ensaio de lixiviação. (C e D) Camadas de solo dispostas em recipiente de alumínio

Os resultados individuais foram expressos como porcentagem de radioatividade encontrada nos lixiviados e nas camadas de solo em relação àquela aplicada inicialmente. A recuperação do ensaio foi expressa como a somatória destas porcentagens. O controle de qualidade adotado admite intervalo de recuperação aceitável entre 90 a 110% para ensaios utilizando substâncias radiomarcadas (OECD, 2004).

A análise estatística dos dados obtidos foi realizada utilizando o programa ASSISTAT (SILVA; AZEVEDO; 2009) e os dados de distribuição normal foram comparados por análise de variância (ANOVA). Em seguida, foi aplicado o teste de Skott Knott ao nível de 5% de probabilidade.

5.3 Resultados e Discussão

O controle de qualidade do ensaio foi verificado através do balanço de massas, a somatória das porcentagens de radiação encontrado nos lixiviados e nos solos oxidados estão contidos no intervalo de 90 - 110% e apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Resultados de recuperação do ensaio de lixiviação em relação ao total aplicado

Solo	Lixiviado (%)	Oxidado (%)	Recuperação Total (%)
LVd[1]	3,13	97,00	100,13
FFc[2]	0,04	97,68	97,72
LVe[3]	0,05	98,41	98,46

[1] Latossolo Vermelho distrófico. [2] Plintossolo Pétrico concrecionário. [3] Latossolo Vermelho eutrófico.

O volume de solução de $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} aplicado a cada coluna foi de 403,2 mL durante 48 horas, os volumes médios recuperados para os solos LVd, FFc e LVe foram 386, 389 e 398 mL respectivamente. A radiatividade média (%) obtida por intervalo de tempo de 12 horas está apresentada na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Radioatividade média do lixiviado por período, em relação ao total aplicado

Solo	Radioatividade média (%)				
	Período (horas)				Total
	12	24	36	48	
LVd[1]	0,005 (0,001)*	0,003 (0,001)*	0,050 (0,005)*	3,075 (0,571)*	3,133 (0,568)*
FFc[2]	0,002 (0,003)*	0,002 (0,003)*	0,011 (0,004)*	0,026 (0,007)*	0,040 (0,009)*
LVe[3]	0,006 (0,007)*	0,006 (0,002)*	0,014 (0,007)*	0,024 (0,017)*	0,051 (0,023)*

[1] Latossolo Vermelho distrófico. [2] Plintossolo Pétrico concrecionário. [3] Latossolo Vermelho eutrófico. * Valores ente parêntesis representam o desvio padrão das médias.

O movimento do herbicida no solo está relacionado com a sua força de sorção, de forma que, quanto menor o coeficiente de sorção, menos sorvido aos colóides do solo, maior disponibilidade na solução do solo, e por isso maior mobilidade é esperada.

O herbicida aminociclopiraclor apresentou médias de lixiviação inferiores a 1% em solos de textura argilosa (FFc e LVe), e superior a 3% no solo de textura arenosa (LVd), o coeficinte de sorção (K_{fsor}) do aminociclopiraclor no solos LVd, FFc e LVe foram respectivamente 0,37, 0,85 e 1,34 µmol $^{(1-1/n)}$ $L^{1/n}$ kg^{-1}. O solo LVd, de

textura arenosa apresentou maior potencial de lixiviação e menor força de sorção, assim como o LVe, de textura muito argilosa apresentou menor lixiviação e maior força de sorção.

A solubilidade de um herbicida é um fator que afeta diretamente o seu potencial de lixiviação, pois quanto maior a sua solubilidade, maior fração solubilizada na solução do solo, e por isso mais passível de movimentação entre as camadas de solo. Outro fator relevante, para herbicidas com grupos ionizáveis, é a forma em que ele se apresenta, pois a alteração da carga pode influenciar a sua sorção, e consequentemente sua mobilidade (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

O herbicida aminociclopiraclor é um ácido fraco (pka = 4,65), e no intervalo de pH dos solos estudados (4,4 - 5,1), encontra-se preferencialmente na forma aniônica, porém as formas neutas e aniônicas são bastante solúveis em água (BAKUN et al., 2010).

Após a simulação da chuva (200 mm) durante 48 horas, as colunas foram seccionadas em 6 partes, para representar o perfil do solo em camadas até 30 cm. As porcentagens de recuperação obtidas após a oxidação das camadas dos solos estão apresentadas na Tabela 5.4 e ilustradas na Figura 5.6.

Tabela 5.4 - Radioatividade média por camada de solo após oxidação, em relação ao total aplicado

Solo	Radioatividade média* (%)					
	Profundidade (cm)					
	0-5	**5-10**	**10-15**	**15-20**	**20-25**	**25-30**
LVd[1]	15,41 cA	11,73 aA	12,62 bA	18,03 aA	21,67 aA	17,55 aA
FFc[2]	30,47 bA	21,69 aA	24,97 aA	16,36 aA	3,56 bB	0,65 bB
LVe[3]	68,53 aA	15,37 aB	9,32 bB	3,89 bC	1,02 bC	0,31 bC

[1] Latossolo Vermelho distrófico. [2] Plintossolo Pétrico concrecionário. [3] Latossolo Vermelho eutrófico. * Médias acompanhadas de letras minúsculas iguais nas colunas e letras maiúsculas iguais nas linhas não diferem ente si segundo teste de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade.

Os resultados demonstraram que o aminociclopiraclor é lixiviado em todo o perfil avaliado (0 a 30 cm) do solo de textura arenosa (LVd) em condições de chuva de 200 mm. A média das concentrações encontradas em cada profundidade não diferem estatisticamente entre si, portanto o herbicida encontra-se igualmente distribuido no perfil deste solo, que apresenta o menor coeficiente de sorção dentre os solos estudados (0,37 µmol $^{(1-1/n)}$ $L^{1/n}$ kg^{-1}), o que corrobora com a informação obtida no estudo de sorção.

Os solos de textura argilosa (FFc e LVe) apresentaram maiores coeficientes de sorção (0,85 e 1,34 µmol $^{(1-1/n)}$ $L^{1/n}$ kg^{-1}) e consequentemente maiores concentrações do aminociclopiraclor retidas na primeira camada (0 a 5 cm). A concentração do aminociclopiraclor foi maior no solo de maior teor de argila (LVe). As Figuras 5.4 e 5.5 ilustram as correlações entre as concentrações de aminociclopiraclor nas primeiras camadas (0 a 5 cm) e os teores de argila e CTC. Observou-se correlação positiva para os teores de argila (R^2 = 0,97) e CTC (R^2 = 0,87), o mesmo não foi observado em relação a matéria orgânica (R^2 = 0,24). A Figura 5.6 ilustra a distribuição de ^{14}C aminociclopiraclor encontrados nas diferentes camadas (0-30 cm) para os três solos estudados.

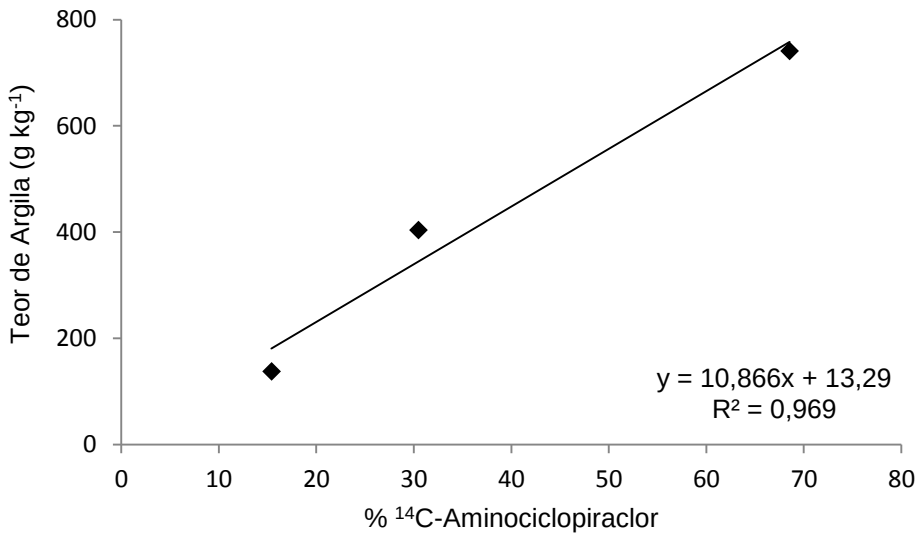

Figura 5.4 - Correlação entre % de ^{14}C-Aminociclopiraclor e os teores de argila (g kg^{-1})

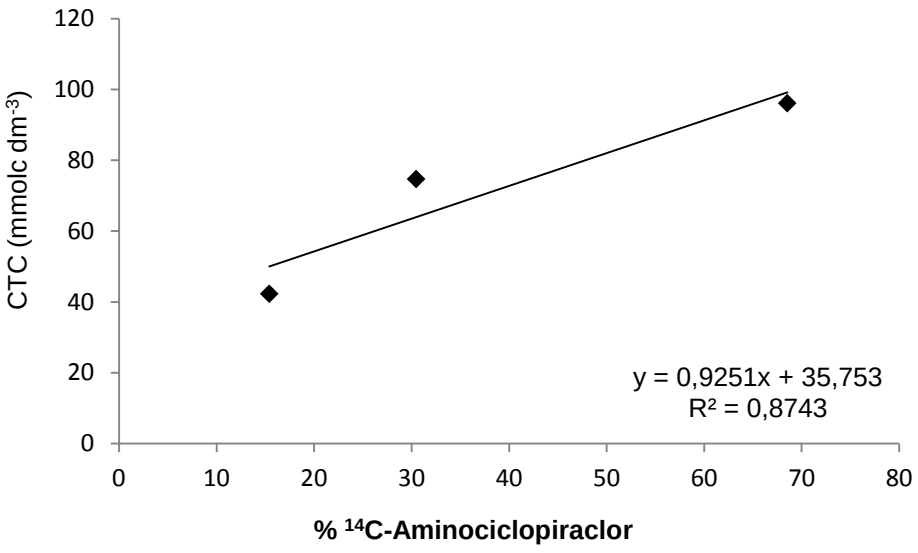

Figura 5.5 - Correlação entre % de ^{14}C-Aminociclopiraclor e CTC

Nas camadas subsequentes (5 a 10 cm), as concentrações de aminociclopiraclor variaram entre 11,7 e 21,7%, e não diferiram estatisticamente entre os solos avaliados neste estudo.

A terceira camada de solo seccionada (10 a 15 cm) do solo FFc apresentou maior concentração de aminociclopiraclor em relação aos latosolos.

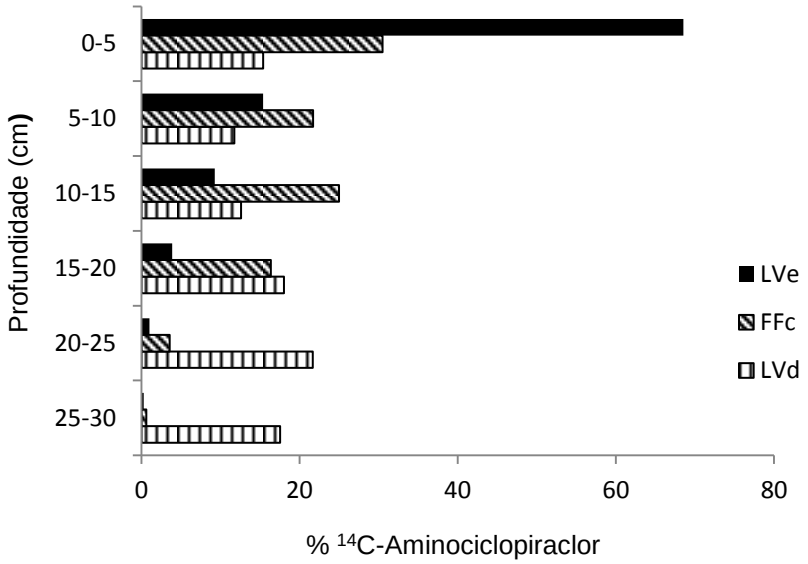

Figura 5.6 - Recuperação de^{14}C-Aminociclopiraclor em função da profundidade da coluna de solo

Nas últimas camadas avaliadas (25 a 30 cm) os solos argilosos apresentaram concentrações do aminociclopiraclor inferiores a 1%.

Dados publicados pela USEPA (2010) registram que este herbicida foi detectado em profundidade de até 90 cm, porém não informam a classe do solo.

O aminociclopirclor é um herbicida novo, e não há literatura disponível que relate o potencial de lixiviação, utilizando ensaios de lixiviação em colunas de solo, para comparação dos resultados obtidos neste trabalho. Na ausência de dados, modelos matemáticos como o índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas (*Groundwater Ubiquity Score* - GUS) proposto por Gustafson (1989), e o índice de lixiviação (LIX) estabelecido por Spadotto (2002) podem ser utilizados para predizer o potencial de lixiviação de um determinado herbicida.

O índice GUS é baseado no tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e no coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono. Herbicidas com índice GUS inferiores a 1,8 são classificados como não lixiviáveis, entre 1,8 e 2,8 são considerados transitórios ou intermediários, e aqueles que apresentam índices superiores a 2,8 são lixiviáveis.

O índice LIX utiliza a constante de degradação de primeira ordem e o coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono. O índice LIX varia entre 0 e 1. Quanto menor o índice, menor o potencial de lixiviação.

Estes modelos foram utilizados por Oliveira e colaboradores (2013), e em ambos os índices, o aminociclopiraclor foi classificado como lixiviável, utilizando dados de meia vida de até 128 dias. Os índices LIX obtidos pelos autores variaram entre 0,31 e 0,98, enquanto neste estudo variaram entre 0,93 e 0,98. Os resultados obtidos neste trabalho corroboram com o estimado matematicamente por Oliveira e colaboradores (2013), uma vez que o herbicida aminociclopiraclor foi lixiviado nos 30 cm da coluna de solo arenoso (LVd) e atingiu 20 cm dos solos argilosos em concentrações superiores a 3%.

5.4 Conclusões

Em condições de laboratório, o herbicida aminociclopiraclor apresentou elevado potencial de lixiviação em solo de textura arenosa, e moderado potencial em solos de textura argilosa.

As concentrações do herbicida na primeira camada do solo (0-5 cm) apresentaram correlação positiva significativa com os teores de argila e CTC, o mesmo não foi observado em relação a matéria orgânica.

Referências

BUKUN, B.; LINDENMAYER, R. B.; NISSEN, S. J.; WESTRA, P.; SHANER, D. L. BRUNK, G. Absorption and Translocation of Aminocyclopyrachlor and Aminocyclopyrachlor-Methyl Ester in Canada Thistle (*Cirsium arvense*). **Weed Science**, Ithaca, v. 58, n. 2, p. 96-102, 2010.

CABRERA, A.; TRIGO, C.; COXA L.; CELIS, R.; HERMOSIN, M. C.; CORNEJO, J.; KOSKINEN, W. C. Sorption of the herbicide aminocyclopyrachlor by cation-modified clay minerals. **European Journal of Soil Science,** Oxford, v. 63, p. 694–700, 2012.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas.** Campinas: Instituto Agronômico, 2009. 77 p. (Boletim Técnico, 106).

DIAS A. C. R. **Lixiviação, mobilidade, degradação, mineralização e atividade microbiana de herbicidas em função de atributos de cinco tipos de solos**. 2012. 121 p. Tese (Doutorado em Fitotecnia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz". Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater Ubiquity Score: a simple method for assessing pesticide leachability. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 8, n. 4, p. 339–357,1989.

INOUE, M. H.; SANTANA, D. C.; OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; CLEMENTE, R. A. I.; DALLACORT, R.; POSSAMAI, A. C. S.; SANTANA, C. T. C.; PEREIRA, K. M. Potencial de lixiviação de herbicidas utilizados na cultura do algodão em colunas de solo. **Planta Daninha**, Rio de Janeiro, v. 28, n. 4, p. 825-833, 2010.

MARIOT, E.; WEBER, O. L. S.; SPADOTTO, C. A.; DORES, E. F. G. C. Uso do índice lix na previsão de lixiviação dos pesticidas metolacloro, endossulfam, clorpirifós, carbendazim e diurom. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente,** Curitiba, v. 19, p. 57-64, 2009.

OLIVEIRA, M. F. de; BRIGHENTI, A. M. Comportamento de herbicidas no ambiente.In: OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (Ed.). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011. p. 263-304.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT - OECD. **OECD Guidelines for Testing of Chemicals**. Test No. 312: Leaching in Soil Columns. Paris, 2004. 15 p.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Métodos de análise de solos para fins de fertilidade.** Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 284 p. (Boletim Técnico, 81).

SILVA, F. A. S.; AZEVEDO, C. A. V. Principal components analysis in the software Assistat - Statistical Attendance. In: WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN AGRICULTURE, 7., 2009, Reno, NV. St. Joseph: ASABE, 2009. doi: 10.13031/2013.29066.

SPADOTTO, C. A. Screening method for assessing pesticide leaching potential. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 12, n. 1, p. 69–78, 2002.

USEPA. **Registration of the new active ingredient aminocyclopyrachlor for use on non-crop areas, sod farms, turf, and residential lawns**. Washington, DC: Office of Pesticide Programs, Registration Division, 2010. 23 p. (EPA-HQ-OPP-2009-0789-0014). Disponível em: <http://www.regulations.gov/#!documentDetail;D=EPA-HQ-OPP-2009-0789-0014>. Acesso em: 10 fev. 2014.

WEBER, J. B.; WHITACRE, D. M. Mobility of Herbicides in Soil Columns under Saturated- and Unsaturated-Flow. **Weed Science**, Ithaca, v. 30, n. 6, p. 579-584, 1982.

WESTRA, P.; NISSEN, S.; GAINES, T.; BEKUN, B.; LINDENMAYER, B.; SHANER, D. Aminocyclopyrachlor for invasive weed management and restoration grass safety in the central great plains. In: NORTH CENTRAL WEED SCIENCE SOCIETY ANNUAL MEETING, 2008, Champaign, IL. **Proceedings…** Madison, WI: North Central Weed Science Society of America, 2008. Abstract 203. Disponível em: <http://www.ncwss.org/proceed/2008/abstracts/203.pdf>. Acesso em: 07 fev. 2014.