



LIXIVIAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA EM SOLOS NÃO HIDROMÓRFICOS DO ESTADO DO PARANÁ

Cristhiane Neiverth

Resumo

As deficiências nutricionais do solo impedem uma exploração agrícola rentável e, para o aumento da produtividade das culturas, é necessário o uso cada vez maior de herbicidas, causando a degradação dos recursos naturais. Este trabalho objetiva determinar a lixiviação de atrazina em solos não-hidromórficos do estado do Paraná. No estudo foram incluídos solos de diferentes texturas, sendo coletadas amostras de colunas indeformadas, nas profundidades de 0 a 50 cm. Nas colunas foram adicionadas quantidades de atrazina equivalente a adubação recomendada para 5 anos e o volume de água adicionada foi equivalente a um ano de chuvas normais. Foi determinada a quantidade lixiviada de atrazina pelos diferentes solos que compõem as cabeceiras de drenagem, em colunas com estrutura natural. As maiores perdas estiveram ligadas à textura do solo, mas superaram os limites estabelecidos em todos os solos estudados, sendo que as maiores perdas estiveram ligadas a solos com textura arenosa.

Palavras-chave: Cabeceira de drenagem, regime hídrico e texturas.

Abstract

Soil nutritional deficiencies prevent profitable agricultural exploitation and, in order to increase crop productivity, the increasing use of herbicides is necessary, causing the degradation of natural resources. This work aims to determine the leaching of atrazine in non-hydromorphic soils in the state of Paraná. Soils of different textures were included in the study, and samples of undisturbed columns were collected, at depths from 0 to 50 cm. In the columns were added amounts of atrazine equivalent to the recommended fertilization for 5 years and the volume of water added was equivalent to a year of normal rainfall. The amount of atrazine leached by the different soils that make up the drainage headwaters was determined, in columns with a natural structure. The greatest losses were linked to soil texture, but exceeded the limits established in all soils studied, and the greatest losses were linked to soils with sandy texture.

Keywords: Headwaters; water regime; textures.

INTRODUÇÃO

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-striazina) é um herbicida da família das s-triazinas, utilizada no controle de plantas daninhas nos cultivos de milho, sorgo, cana-de-açúcar, abacaxi, entre outros. (HAMILTON e MILLER, 2002; SANCHES et al, 2003). Sendo uma das moléculas mais utilizadas no mundo (ARANTES et al., 2012), tem a característica de apresentar baixos valores de coeficiente de adsorção (entre 0,4 e 4,5 L.kg⁻¹) e meia-vida superior a 100 dias, dependendo do solo (MONTGOMERY, 1997), sugerindo um

potencial de mobilidade e absorção moderada à matéria orgânica e a argila. O herbicida atrazina possui peso molecular igual a $215,69 \text{ g.mol}^{-1}$, é solúvel em alguns solventes orgânicos como acetona, benzeno, clorofórmio, etanol e acetato de etila. No Brasil, há cerca de 20 formulações comerciais registradas com o ingrediente ativo atrazina, cuja principal ação herbicida é determinada pelo constituinte (^-Cl) na posição 2 do anel heteroclorítico e, determina o “nome comercial” com a terminação “-azina” (CABRAL et al, 2003).

A transferência de prótons entre a atrazina e substâncias húmicas do solo contribui para a metabolização da atrazina em hidroxiatrazina, aumentando sua adsorção, mostrando que a matéria orgânica pode atuar no retardamento da lixiviação da atrazina (MARTIN-NETO et al, 2001). JAVARONI et al (1999) afirma que a adsorção da atrazina pela matéria orgânica do solo parece ser o principal mecanismo que rege a persistência, degradação, biodisponibilidade, lixiviação e volatilidade do herbicida.

Nas regiões onde se faz uso da atrazina, há uma grande preocupação da população em geral, autoridades, saúde sanitária e ambiental no controle de uma possível contaminação (VASCONCELOS, 2007). Diante disso, considera-se nos países da Comunidade Européia como concentração máxima admissível de defensivos, o valor de $0,1 \mu\text{.L}^{-1}$ do composto por litro de água potável (CARNEY, 1991 e WALKER et al, 2000). No Brasil, a portaria do Ministério da Saúde, nº 1469 indicam os limites máximos de agrotóxicos permitidos em água e estabelece o valor máximo aceitável de $2,0 \mu\text{.L}^{-1}$ (BRASIL, 2000), valor também adotado pelo CONAMA (para a água doce superficial) e pela Organização Mundial de Saúde. O governo americano estabelece o valor de $3,0 \mu\text{.L}^{-1}$ (ABIQUIM, 2014) e na União Européia, o uso da atrazina foi proibido em 2003 (SASS e CONGELO, 2006). A atrazina pode causar várias consequências, quando inalada ou ingerida pode ser irritante para os olhos e causar sensibilização quando em contato com a pele, causando efeitos irreversíveis a saúde humana. É nocivo para os organismos aquáticos e pode causar efeitos negativos em longo prazo no ambiente aquático (CASSAL et al, 2014). Com o objetivo de simular a lixiviação de atrazina em colunas indeformadas de solos em solos não hidromórficos de três pedossequência do estado do Paraná, foi

aplicado nas diferentes colunas, concentração de atrazina igual a recomendada nos cultivos de milho. O teor de atrazina lixiviada foi mensurado na tentativa de entender a dinâmica do herbicida em solos com diferentes regimes hídricos e texturas.

MATERIAL E MÉTODO

A avaliação consistiu no estudo de três solos de diferentes cabeceiras de drenagem em diferentes litotipias do estado do Paraná, sendo: arenito e folhelhos. Estas áreas estão localizadas nos municípios de Paranavaí e Ponta Grossa, respectivamente. O primeiro solo, inserido no folhelhos de Formação Ponta Grossa, encontra-se na área experimental da Embrapa Transferência de Tecnologia. O segundo solo situa-se na área experimental da Fazenda Escola da Universidade Estadual de Ponta Grossa, inserida no Arenito do Grupo Itararé, e o terceira solo, no município de Paranavaí, em uma propriedade particular, inserida no Arenito Caiuá. Os solos utilizados no experimento foram classificados de acordo com a EMBRAPA – (SBCS – 2006), como: LATOSSOLO BRUNO* Distrófico rúbico, LATOSSOLO VERMELHO Distrófico típico e LATOSSOLO VERMELHO Distrófico típico.

Para a otimização do método de análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, foi preparada uma solução matriz em etanol com atrazina pura na concentração de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$. A partir dessa solução, por diluição, foram preparadas 6 soluções estoques nas seguintes concentrações: $100 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$, $500 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$, $1000 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$, $2000 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$, $4000 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ e $8000 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$; o solvente utilizado foi o acetato de etila e as diluições foram realizadas numa faixa aleatória, para determinar a curva de eluição. Para se determinar o volume de solvente utilizado para a eluição da atrazina em uma coluna de SPE de C18 (500 mg), foi inserido 100 mL de uma solução aquosa (FIGURA 1) contendo $200 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ de atrazina. Em seguida, foi adicionado 10 mL de acetato de etila, com alíquotas de aproximadamente 1 mL. Os eluatos foram recolhidos, somando um total de nove alíquotas. Desse total, 99% da atrazina eluída da coluna tinha sido recuperada até a quinta alíquota, sendo que aproximadamente 83% da recuperação ocorreu na primeira alíquota. Dessa

forma, o uso de 5 mL de acetato de etila é suficiente para a retirada quantitativa da atrazina da coluna de extração em fase sólida (C18). Entretanto, foi optado pela utilização de 7 mL, para a garantia de total eluição da atrazina da coluna de SPE. Sendo o limite máximo permitido pelo CONAMA para a concentração de atrazina em água igual a $2,0 \mu\text{g.L}^{-1}$, o método analítico precisou ser otimizado para atender a legislação. Considerando que o volume de amostra disponível era de 100 mL, a faixa de trabalho (curva de calibração) escolhida foi de 100 – 8000 $\mu\text{g.L}^{-1}$, sendo necessário um fator de concentração igual a 1000 vezes para atender a esse limite. Para a otimização do método foi avaliada a seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação. Com respeito a seletividade, a quantificação da atrazina foi realizada a partir de um dos fragmentos característicos presentes no espectro de massa: monitoração do íon seletivo m/z 200 (SIM) e a refragmentação do íon m/z 200; quantificação do íon m/z 122 gerado (MS/MS).

FIGURA 1: PASSAGEM DA SOLUÇÃO AQUOSA



A tabela 1 apresenta os resultados da otimização do método analítico testado para a quantificação da atrazina em água, sendo eles: limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), coeficiente de variação (CV), recuperação e linearidade. Nos testes realizados, o coeficiente de correlação foi de 0,979 para o m/z 200 e 0,997 para o ms/ms 122, na faixa de concentração de 100 a 8000

$\mu\text{g.L}^{-1}$. A recuperação foi estudada em dois níveis de concentração (0,2 e 2,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$), sendo os modos SIM e MS/MS avaliados. As recuperações no modo SIM foram 105% e 98%, para as faixas de 0,2 e 2,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente. Já no modo MS/MS, esses valores foram de 90% e 80% para a mesma faixa de valores. Os coeficientes de variações foram iguais a 23,80 e 1,578% para 0,2 e 2,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ no modo SIM e 16,66 e 3,16% para 0,2 e 2,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$ no modo MS/MS. Os limites de detecção e quantificação para os dois modos (SIM e MS/MS) foram semelhantes na ordem de grandeza de pg.L^{-1} (TABELA 1). Pelos resultados, os dois modos de quantificação são muito semelhantes, mas o método SIM apresentou melhores resultados de recuperação, especialmente para o limite permitido pela resolução do CONAMA, sendo o modo escolhido para a determinação da atrazina neste estudo

Tabela 1 – Resultados da otimização do método analítico testado para a quantificação da atrazina em água, sendo eles: faixa, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), coeficiente de variação (CV), recuperação e linearidade.

Linearidade	LD	LQ	CV	%
	pg.L ⁻¹			
0,979	0,20	0,61	23,80%	0,21 ± 0,05 (105%)
			1,57%	1,95 ± 0,03 (98%)
0,9965	0,16	0,50	16,66%	0,18 ± 0,03 (90%)
			3,16%	1,58 ± 0,05 (80%)

Antes da extração por solvente, todos os materiais utilizados foram lavados com detergente Extran^o e deixados em banho de hidróxido de potássio (KOH) 10%, para retirada de possíveis contaminantes orgânicos e depois lavados novamente com água mili-Q. Os materiais de vidro foram calcinados a 500 °C durante 4 horas, em mufla (Quinuna), para garantia total da eliminação de possíveis contaminantes. Para a extração em fase sólida (SPE), utilizou-se colunas C18 (Silicicle, 17%, 6 mL, 500 mg), as quais foram previamente limpas, passando-se 5 mL de metanol e 3 mL de acetato de etila. Em seguida adicionou-se 100 mL da amostra a pressão negativa, fornecendo um fluxo de 15 mL.min⁻¹ e a amostra foi eluída da coluna com 7 mL de acetato de etila. Posteriormente, a água residual foi retirada com o eluato através de uma pipeta de Pasteur preenchida com sulfato de sódio (500 mg de Na₂SO₄ calcinado a 500°C, durante

4 horas). Após esta etapa, o acetato de etila foi evaporado sob fluxo de nitrogênio gasoso até ficar totalmente seco (Figura 2). As amostras foram congeladas até serem analisadas e antes da análise as amostras, foram dissolvidas em 100 μL de acetato de etila e transferidas para vials (2 mL) adaptados com insert de 200 μL . As amostras foram homogeneizadas, utilizando-se um homogeneizador para garantir que nenhuma partícula ficasse aderida às paredes do recipiente de vidro, e em seguidas analisadas por GC-MS.

Figura 2 – Secagem com fluxo de Nitrogênio.



A análise cromatográfica foi realizada em cromatógrafo gasoso (Focus GC) acoplado a um espectrômetro de massa (Polaris Q íon Trap) (Figura 3). As amostras foram automaticamente injetadas e separadas com uma coluna cromatográfica de com fase contendo 5% de polysilphenylene-siloxane (DB-5, 30 m, 0.25 mm i.d., 0.25 espessura do filme). O instrumento foi operado com o programa Xcalibur e as condições de análise foram de injeção de 1 μL no modo sem divisão de fluxo, temperatura do injetor de 280°C, com linha de transferência de 300°C. O gás de arraste hélio com vazão de 1,5 mL min⁻¹, com fluxo constante e compensação de vácuo. O programa de temperatura do forno foi inicialmente 90°C, isoterma de 5 minutos, até 160 °C na taxa de 15 °C min⁻¹ e até 280 °C na taxa de 25 °C min⁻¹, também com isoterma de 5 minutos (SHABIR, 2003). O espectrômetro de massa foi operado com impacto de elétrons de 70 eV. Para quantificação da atrazina foi usado o fragmento m/z 200 no modo SIM. A

quantificação foi realizada a partir da padronização externa, ou seja, utilizando uma curva de calibração.

Figura 3 – Injeção das amostras no Cromatógrafo Gasoso.



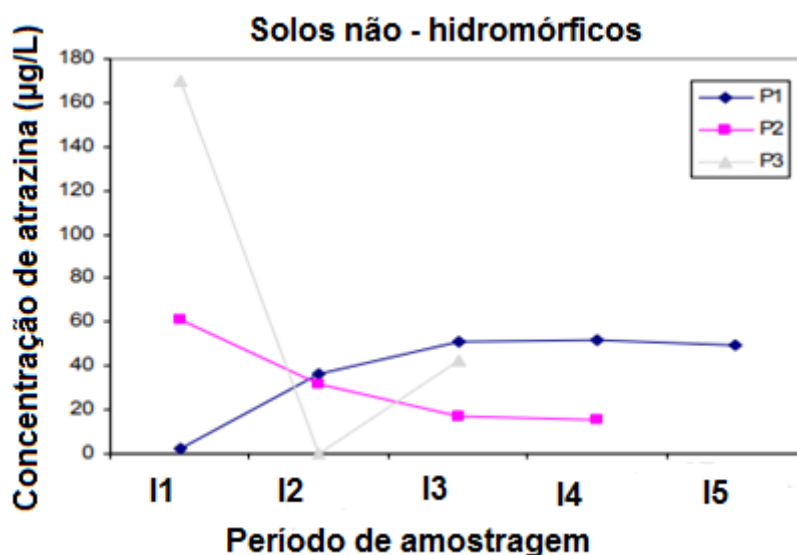
RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Os valores discutidos do herbicida atrazina foram obtidos através das amostras de água lixiviada das colunas de solos indeformadas de superfície (0 a 50 cm). As amostras lixiviada das colunas foram reunidas a cada três semanas, sendo que os períodos de amostragens foram definidos como: primeiro intervalo (I1); segundo (I2); terceiro (I3) e o quarto (I4).

O gráfico 1 apresenta a concentração ($\mu\text{g/L}$) de atrazina dos solos não-hidromórficos amostrados na superfície: P1 (LATOSSOLO BRUNO Distrófico rúbrico, textura argilosa), P4 (LATOSSOLO VERMELHO Distrófico Típico, textura argilosa) e P7 (LATOSSOLO VERMELHO Distrófico típico, textura arenosa). O solo P1 apresentou uma concentração menor de atrazina na água de lixiviação no primeiro período de coleta, e um aumento considerável no

segundo período e se manteve constante nos três últimos períodos. O solo P4 apresentou um comportamento oposto, com concentração elevada no primeiro período, e redução sucessiva nos períodos de coleta subseqüentes. O solo P7 apresentou um comportamento intermediário se comparado com os outros dois perfis deste regime hídrico. Apesar dos três perfis apresentarem o mesmo regime hídrico, possuem textura e material de origem diferenciada. O P1 apresenta sua formação no Folhelhos de Formação Ponta Grossa, enquanto P2 tem sua formação no Arenito do Grupo Itararé e P3 no Arenito Caiuá. O fato de P1 apresentar um valor acentuado pode ser atribuído a esta classe de solo apresentar a sua estrutura composta de agregados de forma arredondada e tamanho muito pequeno, os quais são numerosos e acomodados de modo a deixarem uma grande quantidade de macroporos entre eles, proporcionando alta permeabilidade entre eles, mesmo com elevados teores de argila (LESPCH, 1998). Os solos P4 e P7 também apresentaram seus valores de concentração acima do limite estabelecido, mostrando que a capacidade de filtro desses solos está longe da considerada ideal, com baixa capacidade de cargas e herbicida em uma quantidade muito acima do desejável. Este valor torna-se ainda mais acentuado se levarmos em consideração que a atrazina apresenta elevada persistência nos solos (MARIN-MORALES et al., 2013), considerando que os solos não - hidromórficos são os primeiros a serem estudados em topossenquências. Se esta filtragem do solo começa insuficiente no início da cabeceira de drenagem, a probabilidade da água não ser filtrada de maneira suficiente e chegar contaminada nos perfis subseqüentes é muito maior.

Gráfico 1 - Concentração (µg/L) de atrazina dos solos não – hidromórficos: P1 (LATOSSOLO BRUNO Distrófico rúbico, textura argilosa), P4 (LATOSSOLO VERMELHO Distrófico Típico, textura argilosa) e P7 (LATOSSOLO VERMELHO Distrófico típico, textura arenosa).



A tabela 1 apresenta os coeficientes de retenção (CR) e quanto maior esse valor, menor será o valor deste herbicida na água de lixiviação. A vazão média das colunas, litro (L), onde foram adicionados 3820 ml em cada coluna. A tabela apresenta o valor lixiviado, sendo este a diferença da quantidade aplicada e a velocidade média (V/dia^{-1}) da lixiviação da atrazina em colunas de solo não-hidromórficos: P1 (LATOSSOLO BRUNO Distrófico rúbrico, textura argilosa), P4 (LATOSSOLO VERMELHO Distrófico Típico, textura argilosa) e P7 (LATOSSOLO VERMELHO Distrófico típico, textura arenosa). O solo P7 apresentou maior CR e vazão, com a maior velocidade de lixiviação dos solos estudados, confirmando que os solos arenosos apresentam menor carga não retém a atrazina que lixiviada do solo. PESSOA et al (1998) afirmam que, em solos arenosos, pode haver lixiviação relativamente rápida, atingindo profundidades consideráveis. O P4 apresentou o menor CR, mas foi o solo que apresentou a menor vazão e velocidade. Com esse resultado, pode-se supor que se vazão fosse maior, possivelmente seu valor seria maior que P7. O P1 apresentou um valor intermediário, tanto para CR, a vazão e a velocidade, confirmando que este solo encontra-se estabilizado, apresentando a maior concentração do herbicida.

Tabela 2 – Coeficiente de retenção (CR), vazão médias das colunas (L) e velocidade média (V) da lixiviação de atrazina em colunas de solos não-hidromórficos: Latossolo bruno distrófico rúbrico (P1); Latossolo vermelho distrófico típico (P4) e Latossolo vermelho distrófico típico.

Perfil	CR	Vazão	
		L	L/dia
P1	$3,45.10^{-3}$	1,58	0,09
P4	9.10^{-4}	0,60	0,03
P7	$1,19.10^{-2}$	2,32	0,13

CONCLUSÃO OU CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na metodologia, foram analisados dois modos de quantificação, ambos muito semelhantes. O método SIM apresentou melhores resultados de recuperação, especialmente para o limite estabelecido pela resolução do CONAMA, sendo esse o modo escolhido para a determinação da atrazina. Independente do regime hídrico analisado, todos os solos estudados (P1, P4 e P7) apresentaram média ponderada de atrazina lixiviada das colunas de solos indeformadas acima do estabelecido pelo CONAMA. Os solos não apresentaram cargas e filtrações suficientes, mostrando que os cuidados nas cabeceiras de drenagem são necessários, pois quantidades iguais de atrazina são aplicadas aos solos, sem levar em consideração a textura, prática agrícola e se os solos estão próximos aos mananciais hídricos. Cuidados primordiais devem ser observados, pois a degradação do solo apresenta-se acentuada e o uso do herbicida atrazina provocando a contaminação dos corpos hídricos.

REFERÊNCIAS

- ABIQUIM. **O desempenho da indústria química**. 2014. São Paulo: ABIQUIM, 2014.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria no. 1469, de 29 dez. 2000: **Norma de qualidade de água para consumo humano**. Brasília, 2000.
- CABRAL, M. F.; SOUZA, D.; ALVES, C. R.; MACHADO, S. A. S. **Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada**. Eclética química, v. 28, n.2, p-41-47, 2003.
- CARNEY, M. **European drinking water standards**. Journal AWWA, v. 83, p. 48 - 55, 1991.
- CASSAL, V. B.; AZEVEDO, L. F.; FERREIRA, R. P.; SILVA, D. G.; SIMÃO, R. S. **Agrotóxicos: uma revisão de suas consequências para a saúde pública**. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental 18, 437-445, 2014.
- JAVARONI, R. de C.A.; LANDGRAF, D.; REZENDE, M. O. O. **Comportamento dos Herbicidas Atrazina e Alaclor Aplicados em Solos Preparado para o Cultivo de cana-de-açúcar**. Química Nova, v. 22, p. 58 - 64, 1999.
- LERCH, R. N.; BLANCHARD, P. E.; THURMAN, E. M. **Contribution of hydroxylated atrazine degradation products to the total atrazine load in Midwestern streams**. Environmental Science and technology, v. 32, p. 40 - 48, 1998.
- MARIN-MORALES, M. A.; VENTURA-CAMARGO, B. C.; HOSHINA, M. M. **Toxicity of herbicides: Impact on aquatic and soil biota and human health (Cap. 16)**. In: PRICE, A. J.; KELTON, J. A. (Eds.). **Herbicides – Current Research and case studies in use**. Rijeka: Intech, 2013. p. 399-443.
- MARTIN - NETO, L.; THAGHETTA, D. G.; VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; SPOSITO, G. **On the interaction mechanisms of atrazine and hidroxiatrazina with humic substances**. Journal of Environment Quality, v. 30, n. 2, p. 520 – 525, 2001.
- MONTGOMERY, J. H. **Agrochemicals, desk reference**. 2 ed. Boca Raton, New York, Lewis Publishers, 656 p. 1997.
- PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M. A. F.; SOUSA, M. D. de; NICOLELLA, G.; HAMILTON, P. A.; MILLER, T. L. **Lessons from the national waterquality assessment: a decade of intensive water-quality studies indicates that reducing diffuse nonpoint water contamination requires new tools and a holistic management approach**. Journal of Soil and Water Conservation, v. 57, p. 16 - 22, 2002.
- SASS, J. B.; COLANGELO, A. **European Union bans atrazine, while United States negotiates continued use**. International Journal of ocupaccional and environmental health, v. 12, n. 3, p. 260 - 267, 2006.
- SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; OLIVEIRA, J. B de; COELHO, M. R.; LUMBRERAS, J. F.; CUNHA, T. J. F. da. **Sistema**

brasileiro de classificação de solos. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306 p.

SHABIR, G. A. **Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis. Understanding the differences and similarities between validation requirements of the US Foods and Drug Administration, the US Pharmacopeia and International Conference on Harmonization.** Journal of Chromatography A, v. 987, p. 57 – 66, 2003.

VASCONCELOS, F. C. W. **Transporte de atrazina influenciado por calagem e adubação fosfatada em ambientes de Latossolos da Bacia do Rio das Mortes (MG).** Lavras, 2007. Tese (Doutorado em Ciência do Solo), Universidade Federal de Lavras.

WALKER, A. E.; HOLMAN, R. E.; LEIDY, R. B. **ELISA and GC/MS analysis of pesticide residues in North Carolina.** Journal of the American Water Resources Association, v. 36, p. 67 - 74, 2000.