

**SORÇÃO E DESLOCAMENTO MISCÍVEL DO HERBICIDA FOMESAFEN EM
HORIZONTES A E B DO LATOSSOLO VERMELHO DISTROFÉRRICO**

BETHÂNIA LEITE MANSUR¹, ALISSON LUCRÉCIO DA COSTA², VITÓRIA DE SOUZA DE OLIVEIRA³, RENATO FRÁGUAS DE CARVALHO⁴, JOSÉ MARIA DE LIMA⁵, LUIZ ANTÔNIO LIMA⁶

RESUMO

Nesse trabalho foram estudadas a sorção e o deslocamento miscível da molécula do herbicida fomesafen em amostras deformadas dos horizontes A e B do Latossolo Vermelho distroférico (LVdf). No ensaio de sorção através do método “batch”, foram utilizadas soluções de CaCl₂ 0,01M contendo fomesafen nas concentrações de 0; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 15,0 mg L⁻¹ para obtenção das isotermas ajustadas pela equação de Freundlich. No ensaio de deslocamento miscível, colunas de aço foram preenchidas com as amostras de solo e, sob condição de fluxo saturado, foi aplicada uma solução de CaCl₂ 0,01M. Depois, aplicou-se uma solução contendo fomesafen (7,5 mg L⁻¹) e coletou-se o lixiviado. A concentração do fomesafen foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As isotermas de sorção não foram lineares sendo melhores descritas pelo modelo Freundlich. Com os resultados do fomesafen no lixiviado, obteve-se as curvas de eluição. A identificação dos mecanismos envolvidos no processo de lixiviação e a determinação dos parâmetros hidrodispersivos (*K_D*, *R* e *D*), foram feitas utilizando o modelo não-equilíbrio de sorção, que melhor representou os dados experimentais das curvas de eluição do fomesafen, por meio do programa Stanmod. A baixa sorção do fomesafen no deslocamento miscível foi consequência do fluxo relativamente alto empregado no ensaio e da condição de não equilíbrio. A taxa de lixiviação foi elevada para ambos os horizontes, sendo ligeiramente maior para o horizonte A, quando comparado ao horizonte B. A comparação dos dois métodos empregados mostrou que o coeficiente de sorção determinado no método “batch” foi maior do que aquele obtido em condição de não-equilíbrio.

Palavras-chaves: soja, feijão, fomesafen, “batch”, lixiviação.

INTRODUÇÃO

Em função dos diversos problemas ocasionados pela contaminação de águas subterrâneas por resíduos de pesticidas, tem-se aumentado a preocupação com os mecanismos que controlam a lixiviação destes poluentes no solo (Lima, 2004). A sorção, por exemplo, é um dos principais mecanismos envolvidos na lixiviação de agroquímicos. Deste modo, os processos relacionados a estes fenômenos devem ser detalhadamente estudados para melhor se entender o transporte destas moléculas no solo (Barizon, 2004). Existem vários métodos para se estudar esses mecanismos; os mais usados são “batch” e o deslocamento miscível. O fomesafen, registrado no Brasil para controle de plantas daninhas na cultura do feijão e da soja, dependendo do tipo de solo e do teor de matéria orgânica, tem mobilidade moderada no solo, (Gibson, 2001). Contudo, ainda há carência de informações que subsidiem estudos de impactos desse produto no ambiente, principalmente sobre o potencial de contaminação de recursos hídricos. Assim, o presente trabalho teve como objetivo estudar a sorção e o deslocamento miscível do herbicida fomesafen em amostras de solo deformadas dos horizontes A e B do Latossolo Vermelho distroférico (LVdf).

¹ Graduanda em Química, bolsista PIBIC/CNPq, bethaniamansur@hotmail.com

² Mestrando em Ciência do Solo/UFLA, bolsista CAPES, alissonluc@yahoo.com.br

³ Doutoranda em Ciência do Solo/UFLA, bolsista CAPES, vitoriaadesoliveira@hotmail.com

⁴ Pós Doutorando em Ciência do Solo, DCS/UFLA, renato_fraguas@hotmail.com

⁵ Professor do Departamento de Ciência do Solo, DCS/UFLA, jmlima@dcs.ufla.br

⁶ Professor do Departamento de Engenharia, DEG/UFLA, lalima@deg.ufla.br

MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização dos experimentos foram utilizadas amostras de um Latossolo Vermelho distroférrico (LVdf), da região de Lavras, Minas Gerais, a 21°13'33" de latitude Sul e a 44°58'45" de longitude Oeste de Greenwich, com altitude de 918 m, na região sul do Estado de Minas Gerais. Após a eliminação da vegetação superficial, abriu-se uma trincheira para coleta do material referente ao horizonte A (0-20 cm) e horizonte B (40-60 cm). Após a coleta, as amostras foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de 2 mm de abertura de malha, obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA). Em seguida, foram conduzidas para análise física, química, experimento de sorção e deslocamento miscível.

Isotermas de sorção

As isotermas de sorção foram determinadas usando o método "batch". Em tubos de 20 mL, com tampa rosqueável, foram adicionadas 2 g de solo (TFSA) de cada horizonte e 10 mL de solução de CaCl₂ (0,01 mol L⁻¹) contendo fomesafen nas concentrações de 0; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 15,0 mg L⁻¹ do ingrediente ativo; essa determinação foi feita em triplicata. As soluções de fomesafen foram preparadas a partir da diluição da solução estoque (500 mg L⁻¹), preparada a partir do produto comercial Flex^{®7}. As amostras foram agitadas a 200 rpm por 4 h e centrifugadas a 1500 rpm por 10 min. Posteriormente, 1 mL do sobrenadante foi coletado e filtrado em membrana (0,45 µm) e armazenadas em frascos de vidro de 1,5 mL, em câmara fria, para posterior análise. As concentrações de fomesafen adsorvidas ao solo foram obtidas utilizando-se a equação: $S = (C_o - C_e) \cdot (V/m)$; na qual S é a fração de fomesafen adsorvidas por massa de solo (mg kg⁻¹); C_o e C_e são as concentrações de fomesafen inicial e no equilíbrio (mg L⁻¹), respectivamente; V é volume das soluções contendo fomesafen (L) e m é a massa de solo (kg).

As concentrações de fomesafen foram medidas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), utilizando um detector DAD (204 nm), após separação em colunas de fase reversa C18 (Zorbax, SB – C18; 3,0 x 250 mm; 5 µm). A temperatura da coluna foi mantida em 22°C e a fase móvel, composta por metanol e água ultra-pura (60:40/V:V), acidificada (0,86 mL.L⁻¹ de ácido acético glacial). O fluxo na coluna foi de 0,3 mL min⁻¹ por 11 min. A determinação da concentração de fomesafen foi realizada através de uma curva de calibração obtida a partir do produto puro (99%).

Deslocamento miscível

O deslocamento miscível foi realizado também em triplicata, sendo que as amostras de solo foram empacotadas em colunas de aço inoxidável, com 53,7 mm de diâmetro e 60,0 mm de altura. Na base dos tubos foi colocada uma tela de nylon. O empacotamento das colunas foi executado de forma a proporcionar uniformidade e homogeneidade em toda coluna, adicionando-se o solo em camadas de aproximadamente 2 cm de espessura. Cada camada sobreposta foi compactada por leve pressão com um disco de madeira de diâmetro pouco inferior ao diâmetro interno do cilindro.

As colunas foram saturadas por capilaridade a partir da base, com solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. O emprego da solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ no lugar da água teve por finalidade evitar uma eventual desestabilização dos agregados do solo, ocasionada pela dispersão que poderia ocorrer, bem como homogeneizar a força iônica da solução do solo.

Depois de saturadas, as colunas de solo foram colocadas individualmente no permeâmetro de carga constante, para a lixiviação das soluções. Inicialmente, adicionou a solução de CaCl₂ 0,01M na parte superior da coluna, mantendo-se uma carga hidráulica constante de 5 cm de altura. A solução foi passada através do solo até a estabilização do fluxo.

Após a estabilização do fluxo, o suprimento da solução de CaCl₂ 0,01 M foi substituído por uma solução de CaCl₂ 0,01 M contendo 7,5 mg L⁻¹ do ingrediente ativo fomesafen. A partir deste momento, foi também iniciada a coleta do lixiviado na base da coluna, em frascos de vidro (8 mL) previamente identificados e tarados. O tempo decorrido do início da coleta até o enchimento de cada frasco e o peso dos frascos com o lixiviado foi anotado após cada coleta.

Os lixiviados foram filtrados em membrana de 0,45 µm e a concentração de fomesafen foi quantificada por CLAE, como descrito para as isotermas de sorção. Os parâmetros hidrodispersivos

⁷ A citação da marca comercial não indica recomendação do produto pelo autor.

(K_D , R e D) foram determinados por meio de ajuste utilizando-se o modelo de transporte que melhor reproduziu as condições de ensaio. Os ajustes foram realizados de forma a minimizar os desvios entre a curva calculada e os dados experimentais (van Genuchten & Wierenga, 1986).

O programa Stanmod, versão 2.07, foi utilizado para modelar as curvas de lixiviação do fomesafen e estimar os parâmetros de transporte. Para modelar a curva de lixiviação, foi utilizado o modelo de transporte baseado na equação de convecção-dispersão, considerando o não-equilíbrio de sorção químico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sorção do fomesafen

As isotermas de sorção do fomesafen nas amostras do horizonte A e B do Latossolo Vermelho distroférico estão representadas na Figura 1.

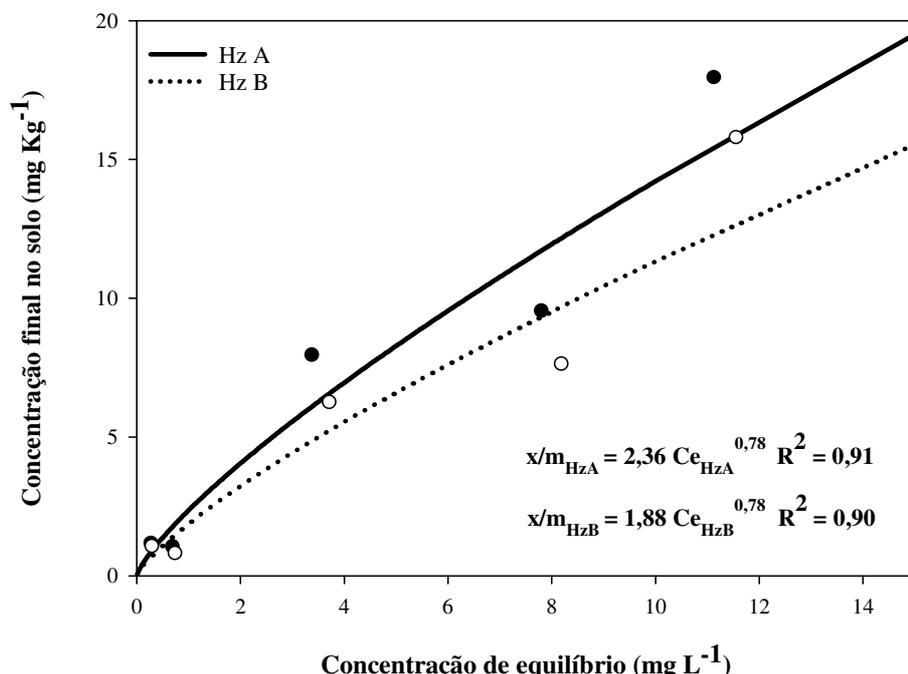


Figura 1. Isotermas de Freundlich e valores da constante de Freundlich (K_f), coeficiente de linearidade ($1/n$), coeficiente de determinação (R^2) para a sorção de fomesafen em amostras do horizonte A e B de um Latossolo Vermelho distroférico (LVdf).

Conforme expresso na figura acima, nota-se que os resultados se ajustaram à equação empírica da isoterma de Freundlich, com valores de R^2 de 0,91 e 0,90 e K_f de 2,36 e 1,88, respectivamente para o horizonte A e B. Os valores de $1/n$ ficaram em torno de 0,78 para os dois horizontes, indicando variação no valor de K_D do composto em função de sua concentração na solução.

Tabela 1. Sorção do fomesafen em horizonte A e B do Latossolo vermelho distroférico.

Horizonte	C_0 (mg L ⁻¹)					Médio
	0,5	1	5	10	15	
	K_D					
	----- (cm ³ g ⁻¹) -----					
A	4,32	1,54	2,36	1,22	1,62	2,21
B	3,68	1,12	1,69	0,93	1,37	1,76

Assim sendo, a observação da tabela acima permite afirmar que a sorção do fomesafen foi ligeiramente superior nas amostras do horizonte A, resultando em um menor potencial de lixiviação do produto neste horizonte.

Deslocamento miscível do fomesafen

Os valores médios dos parâmetros determinados para os ensaios de deslocamento miscível do fomesafen, com três repetições, para amostras dos horizontes A e B do Latossolo Vermelho distroférico (LVdf), são apresentados na Tabela 2. O modelo “two-site”, que considera dois tipos de sítios de sorção, ajustou-se satisfatoriamente aos dados de lixiviação do fomesafen (Tabela 3), indicando que o transporte de fomesafen através da coluna ocorreu sob condições de não-equilíbrio. Em pH próximo de 6 as moléculas de fomesafen estão, predominantemente, na forma aniônica. Alguns autores têm constatado que esse modelo se ajusta adequadamente ao transporte de diversos compostos orgânicos hidrofóbicos (Gonzalez & Ukrainczyk, 1999; Kookana et al., 1993).

Tabela 2. Valores dos parâmetros determinados para os ensaios de deslocamento miscível do fomesafen, com três repetições, para as amostras dos horizontes (Hz) A e B do Latossolo Vermelho distroférico (LVdf).

Horizonte	Parâmetros				
	ρ_d (g cm ⁻³)	ρ_g (g cm ⁻³)	Vp(cm ³)	q (cm h ⁻¹)	v(cm h ⁻¹)
A	2,9	1,14±0,01	82,50±0,37	17,98±0,53	29,62±0,98
B	2,9	1,19±0,01	79,93±0,63	46,12±10,38	78,35±17,18

ρ_d : densidade partículas do solo; ρ_g : densidade do solo; Vp: volume poroso das colunas; q: fluxo de Darcy; v: velocidade da água nos poros; números indicam a média ± desvio padrão da média, para 3 repetições.

Tabela 3. Parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo não-equilíbrio (CDE - 2 sítios de sorção), com três repetições, para as amostras dos horizontes A e B do Latossolo Vermelho distroférico (LVdf).

Horizonte	Parâmetros					
	K_D (cm ³ g ⁻¹) ⁽¹⁾	D (cm ² h ⁻¹) ⁽²⁾	Pe ⁽³⁾	R ⁽⁴⁾	β ⁽⁵⁾	ω ⁽⁶⁾
A	0,3±0,09	17,27±10,9	14,09±9,54	1,42±0,11	0,45±0,19	1,37±0,45
B	0,72±0,15	73,94±121,3	114,65±128,3	2,08±0,23	0,4±0,3	2,66±2,36

K_D : Coeficiente de distribuição; D : coeficiente de dispersão; Pe : número de Péclet; R : fator de retardamento; β : coeficiente de partição; ω : coeficiente de transferência de massa entre os dois sítios; números indicam a média ± desvio padrão da média, para 3 repetições.

As curvas de eluição do fomesafen medidas e ajustadas com o modelo não-equilíbrio de sorção CDE-2 sítios de sorção para as amostras dos Horizontes A e B do Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) são apresentadas na Figura 2.

A baixa sorção do fomesafen para os dois horizontes (baixo valor de K_D), relativamente aos valores encontrados nas curvas de sorção empregando o método em batelada (“batch”), que representa uma condição de equilíbrio (Tabela 1), é atribuída ao fluxo alto durante o experimento de deslocamento miscível. Quando a taxa de fluxo é alta, o tempo de residência da molécula no solo é reduzido, diminuindo o tempo de contato do soluto com a matriz do solo, resultando numa condição de não-equilíbrio e na redução da sorção (Barizon, 2004; Prata, 2002; Souza, 2006).

Os valores do coeficiente de sorção (K_D) e fator de retardamento (R), para o Latossolo Vermelho distroférico, foram menores no horizonte A que no horizonte B (Tabela 3). Esses valores mais reduzidos se devem, provavelmente, à agregação mais pronunciada das amostras do horizonte A que, embora apresente maiores teores de matéria orgânica, tem parte dessa matéria orgânica protegida no interior dos agregados. O tempo de permanência da solução no interior das colunas não foi suficiente para que essa matéria orgânica “protegida” tivesse contato com moléculas do pesticida em tempo suficiente para sorção. No caso das amostras do horizonte B, embora a velocidade da solução

XIX CONGRESSO DE PÓS-GRADUAÇÃO DA UFLA
27 de setembro a 01 de outubro de 2010

tenha sido maior, os agregados menores propiciaram maior contato com as partículas e com pequenos agregados, resultando em maiores valores de K_D .

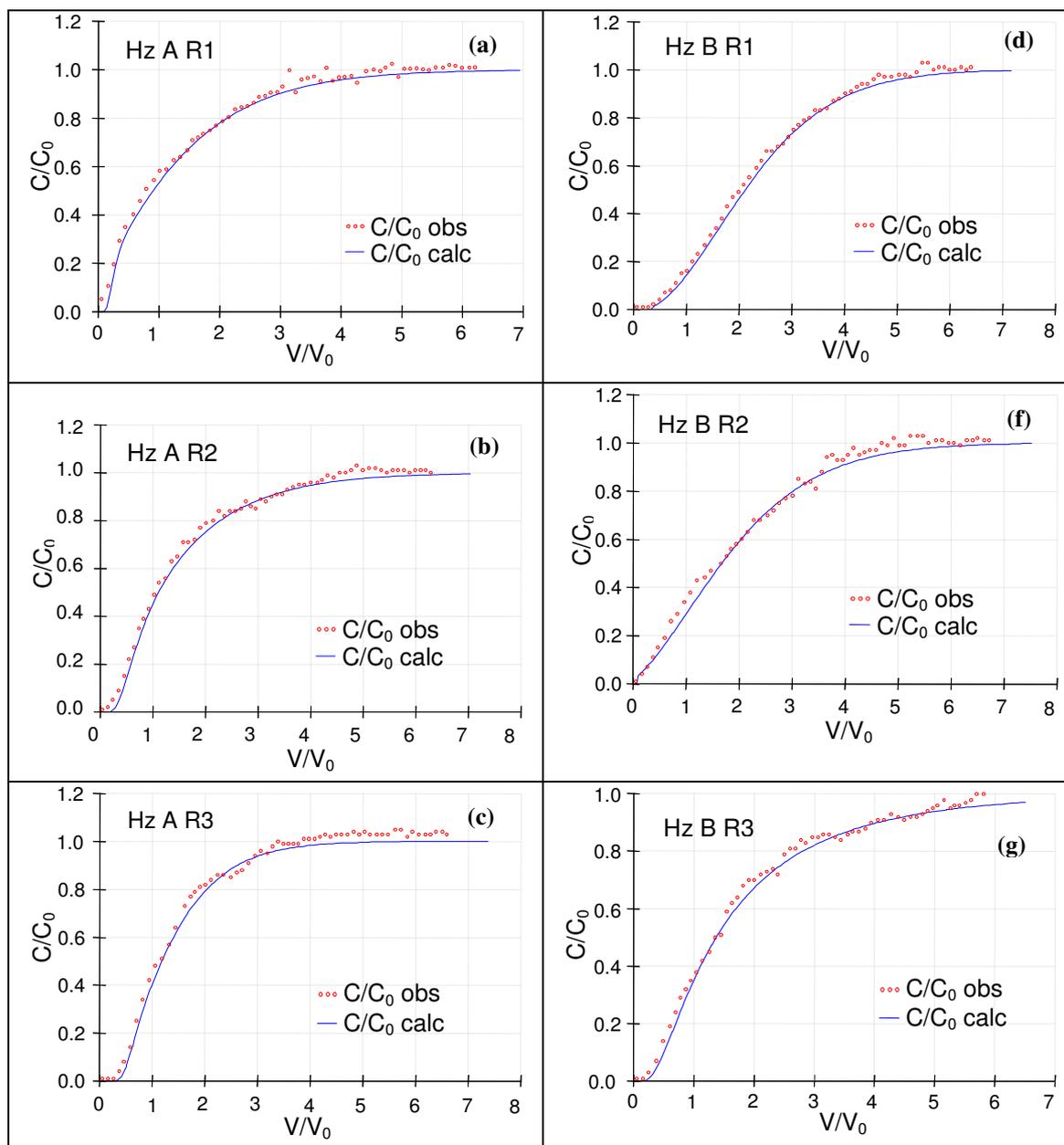


Figura 2. Curvas de eluição do fomesafen medidas e ajustadas com o modelo não-equilíbrio de sorção CDE-2 sítios de sorção para as amostras dos horizontes A (repetição 1, 2 e 3, corresponde a: a, b e c) e B (repetição 1, 2 e 3, corresponde a: d, e e f) do Latossolo Vermelho distroférrico (LVdf).

Analisando os valores de K_D do fomesafen, determinados através dos métodos “batch” e deslocamento miscível para os horizontes A e B (Tabela 1 e 3), constata-se que no método “batch” o valor de K_D de fomesafen é maior no LVdf, resultado inverso ao obtido no método do deslocamento miscível. No método “batch” houve maior acesso às superfícies de sorção e o tempo foi suficiente para que o equilíbrio fosse atingido.

CONCLUSÃO

A curva de eluição do fomesafen ajustou-se ao modelo matemático que considera a sorção ocorrendo sob condição de não-equilíbrio.

O método do deslocamento miscível apresentou os menores valores de K_D para o fomesafen, se comparado ao método “batch”, sendo atribuída esta diferença ao não-equilíbrio no processo de sorção durante o transporte do fomesafen na coluna com alta taxa de fluxo.

Os baixos valores de K_D apresentados pelo fomesafen indicam tratar-se de um composto com alto potencial de lixiviação em condições de campo para o solo estudado. Esse produto apresentou baixa sorção e alta mobilidade em coluna para os dois horizontes A e B.

REFERÊNCIAL BIBLIOGRÁFICO

BARIZON, M.R.R. **Sorção e transporte de pesticidas sob condições de não equilíbrio**. 2004. 107p. Tese de Doutorado, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

GIBSON, L.R. *Agronomy*, 317 - Principles of Weed Science: Herbicide Mode of Action. Iowa State University. 2001.13p. Disponível em:
<http://www.agron.iastate.edu/courses/agron317/Pigment_Inhibitors.htm>. [Acesso em: 20/04/2010].

GONZALEZ, J.; UKRAINCZYK, L. Transport of nicosulfuron in soil columns. **Journal of Environmental Quality**, v. 28, p.101-107, 1999.

KOOKANA, R.S.; SCHULLER, R.D.; AYLMORE, L.A.G. Simulation of imazine transport through soil columns using time-dependent sorption data measured under flow conditions. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.14, p. 93-115, 1993.

LIMA, D. M. **Sorção e deslocamento miscível da atrazina em amostras de latossolos**. 2004 66 p. Dissertação - Universidade Federal de Lavras, 2004.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina**. 149p. 2002. Tese -Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

SOUZA, M. L. M.; **Transporte e sorção do agroquímico paclobutrazol em solos irrigados cultivados com manga**. 127p. 2006. Tese – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Energia Nuclear, 2006.

van GENUCHTEN, M. Th.; WIERENGA, P. J. Solute dispersion coefficients and retardation factors. In: A. Klute (ed), *Methods of Soil Analysis: Part 1 – Physical And Mineralogical Methods* (2^a ed). America Society of Agronomy/Soil Science Society of America, Madison, WI. (SSSA Book Series, N. 5/Agronomy Monograph, 9), 1986; 1188 pp.