

Resíduos orgânicos na lixiviação de ^{14}C -alachlor em solo típico da canavieira Paulista⁽¹⁾.

Fabrcio Garcia Giori⁽²⁾; Valdemar Luiz Tornisielo⁽³⁾; Jussara Borges Regitano⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos do programa de pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas ESALQ/USP.

⁽²⁾ Estudante de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas; Escola Superior de Agricultura 'Luiz de Queiroz', Universidade de São Paulo - ESALQ/USP; Piracicaba, São Paulo; Fabriciogiori@usp.br; ⁽³⁾ Pesquisador; Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA/USP; ⁽⁴⁾ Professora da Escola Superior de Agricultura 'Luiz de Queiroz', Universidade de São Paulo - ESALQ/USP- Departamento de Ciência do Solo.

RESUMO: O manejo adequado de herbicidas é um dos grandes desafios introduzido pela presença de resíduos orgânicos na superfície do solo. Com o objetivo de avaliar a retenção do herbicida ^{14}C -alachlor por três materiais orgânicos (palha, cinza e composto), foi conduzido um experimento de lixiviação em condições controladas, com simulação de uma lâmina de água contínua e uniforme de 170 mm por 48 horas. Foram avaliados a concentração do herbicida presente em cada camada de solo (fracionada de 5 em 5 cm), na palha e no lixiviado coletado em intervalos de 12 em 12 horas. Os resultados mostraram que não houve lixiviação para o extrato coletado nas primeiras 12 horas e com 24 horas para os tratamentos com palha e cinza. Cerca de 6% do herbicida aplicado foi lixiviado nos tratamentos controle e composto e menos de 1% nos tratamentos com palha e cinza, no somatório das quatro coletas. A maior concentração do herbicida permaneceu retida na camada de 0 a 5 cm de solo, em todos os tratamentos. A palha foi responsável pela retenção de 80 % do herbicida inicialmente aplicado. Os resultados indicam que os resíduos podem afetar o comportamento ambiental e a eficácia agrônômica do herbicida alachlor.

Termos de indexação: Colheita mecanizada, aproveitamento de resíduos, retenção.

INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar é uma das principais culturas agrícolas do Brasil, ocupando mais de 8,5 milhões de hectares. O estado de São Paulo é responsável por 51,8 % da área nacional plantada (Conab, 2013). Recentemente, o seu sistema de colheita passa pela substituição da queima para a não queima da palhada, gerando de 8 a 20 Mg ha⁻¹ de resíduos em superfície. As vantagens deste novo sistema estão relacionadas principalmente às melhorias nos atributos químicos, físicos e biológicos do solo devido ao incremento da fração orgânica. A queima da palha além de lançar altas concentrações de gases do efeito estufa e fuligem para a atmosfera, provoca o acúmulo de cinzas na superfície do solo. Outra tendência do setor é o aproveitamento de resíduos gerados no

beneficiamento da cana-de-açúcar, tais como a torta de filtro, a vinhaça e a cinza de caldeira, visando a economia com fertilizantes minerais. Estas modificações podem reduzir o risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas, seja pela de retenção na palha e outros resíduos orgânicos ou pela eliminação das cinzas da superfície do solo, evitando o carreamento de agroquímicos sorvidos a este material para corpos d'água (Langenbach et al., 2008).

A sorção de pesticidas normalmente correlaciona-se inversamente com seu potencial de lixiviação, que pode ser alterado pela adição de resíduos orgânicos à superfície do solo. Neste caso, os pesticidas podem ser interceptados e/ou ficar retidos, reduzindo sua disponibilidade na solução do solo e consequentemente sua lixiviação e eficácia agrônômica (Yang et al., 2006). Os estudos sobre a interceptação de herbicidas pela palha da cana-de-açúcar são recentes e enfatizam apenas o efeito no controle das plantas daninhas (Negrisoli et al., 2009; Correia et al., 2013). Algumas pesquisas mostram que a cobertura do solo com restos de culturas e outros resíduos orgânicos pode reduzir a lixiviação e as perdas por escoamento superficial (Selim et al., 2003). A magnitude deste processo depende dos fatores ambientais, como a ocorrência, intensidade e duração das precipitações (chuva ou irrigação), e das propriedades do produto aplicado, como a solubilidade em água, entre outros (Rossi et al., 2013).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de resíduos orgânicos (palha, cinza e composto) na lixiviação do herbicida ^{14}C -alachlor em um solo arenoso, típico de áreas de cultivo de cana-de-açúcar no estado de São Paulo.

MATERIAL E MÉTODOS

Os estudos foram conduzidos no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA-USP), Piracicaba-SP, e realizados com adaptações no protocolo para ensaios de lixiviação em colunas OECD (2004).

Herbicida, solo e resíduos

O padrão analítico e as formas radiomarcadas

(^{14}C -uniformemente marcado no anel, atividade específica = $3,70 \text{ MBq mg}^{-1}$ e pureza > 98%) do herbicida alachlor foi aplicado na dose de $3,36 \text{ i.a. ha}^{-1}$.

O solo (Latosolo Vermelho Amarelo distrófico) foi coletado no município de Novo Horizonte (São Paulo, Brasil), na camada superficial (0-10 cm). A caracterização do solo (Raij e Quaggio, 1983; Camargo et al., 2009) é mostrada na **tabela 1**. A palha utilizada (variedade SP91-1285) foi coletada após a colheita mecanizada, seca em estufa (65°C por três dias), triturada em fragmentos de $\sim 2,5 \text{ cm}$. Para obtenção da cinza, a palha foi queimada (8 minutos e $\sim 280^\circ\text{C}$) e a distribuição do tamanho das partículas foi de 43; 36; 9 e 12% para <0,3; 0,3-0,84; 0,84-1,19; 1,19-2,5 mm, respectivamente. O composto foi obtido através do processo de compostagem (80 dias) de torta de filtro e cinza de caldeira, na proporção de 2:1 (v/v), e passado em peneira de 2 mm. Alguns atributos químicos e físicos são apresentados na **tabela 2** (Alcarde, 2009).

Estudo de lixiviação

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com 4 tratamentos (controle + 3 resíduos) e 3 repetições, totalizando 12 parcelas (colunas).

Colunas de vidro (comprimento = 30 cm, diâmetro = 5 cm e extremidade cônica inferior) foram utilizadas para o empacotamento dos solos. Fibra de vidro e areia esterilizada (com HCl) foram adicionadas à parte cônica, servindo como suporte. O empacotamento do solo foi realizado manualmente até a altura de 20 cm, com densidade de $\sim 1,48 \text{ g cm}^{-3}$. Os resíduos (15,0 g de palha; 8,0 g de composto e 3,5 g de cinzas) foram adicionados no topo dos solos, sendo que uma camada fina de lã de vidro foi colocada para promover dispersão homogênea da lâmina de água e evitar perturbação na superfície. As colunas de solo foram então saturadas por capilaridade com solução de CaCl_2 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ durante $\sim 2 \text{ h}$, sendo o excesso de água drenado também por capilaridade. Logo após, 200 μL da solução de ^{14}C -alachlor foram aplicados (1,62 mg i.a. por coluna). As colunas foram acondicionadas em sala semi-escura, a temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. A lâmina de água (170 mm de solução de CaCl_2 $0,005 \text{ mol L}^{-1}$) foi aplicada com o auxílio de uma bomba peristáltica com fluxo contínuo durante 48 h. O lixiviado foi coletado em intervalos de 12 h, analisando-se alíquotas de 1 mL por espectrometria de cintilação líquida (ELC). Após 48 h, as amostras

de solos foram retiradas do interior das colunas com auxílio de ar pressurizado, em seções de 5 cm e colocadas em recipientes de alumínio para secar ao ar, maceradas e homogeneizadas para posterior oxidação de subamostras (0,2 g). A palha foi retirada separadamente da camada de 0-5 cm, seca ao ar, triturada e oxidada para determinação da concentração do herbicida. Já a cinza e composto não puderam ser separados desta camada. A recuperação da radioatividade aplicada variou de 94,9-108,2%, com valor médio de $104,5 \pm 6,8\%$, o que está de acordo com o sugerido pela OECD (2004). Os percentuais do herbicida lixiviado e retido em cada camada de solo foram submetidos ao teste de Tukey ($p < 0,05$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adição de resíduos orgânicos afetou o potencial de lixiviação do alachlor. A palha e a cinza reduziu as concentrações no lixiviado (9,9 e $6,0 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, ou < 1,0 % do aplicado) enquanto que a adição de composto não influenciou o seu potencial de lixiviação ($83,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ou $\sim 6\%$ do aplicado) em relação ao tratamento controle ($82,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ou $\sim 6\%$ do aplicado) (**Figura 1**). Apesar de estudos anteriores indicarem limitada movimentação no perfil do solo (Clay et al., 1991), o alachlor tem sido relatado em águas superficiais e subterrâneas (Konstantinou et al., 2006) e em camadas mais profundas do solo (até 160 cm de profundidade a concentrações iguais a 211 ou $> 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ após 18 h ou 40 meses da aplicação, respectivamente) (Vryzas et al., 2012), aumentando a preocupação com as concentrações aceitáveis. O Brasil adotou como padrão de potabilidade e limite máximo para águas subterrâneas o valor de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (Brasil, 2004 e 2008), enquanto que na Comunidade Européia e nos Estados Unidos adotaram os valores de 0,1 e $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O volume de uso, o baixo potencial de sorção e a elevada persistência levou a classificação do potencial de lixiviação do alachlor em "elevado" pelo US-EPA (1998).

A maioria do alachlor aplicado permaneceu na camada superficial do solo (0-5 cm + resíduos), sendo que a cinza propiciou maior retenção (105% do aplicado) do que a palha (87%), o composto (68%) e o controle (45%) (**Figura 2**). De qualquer maneira, independentemente do tratamento, mais que 74% do aplicado ficaram retidos nos primeiros 10 cm do perfil do solo. Da mesma forma, Clay et al. (1991) encontraram mais de 60% do alachlor aplicado na camada superficial (0-5 cm) independente do tratamento testado (plantio direto e

convencional).

Por outro lado, a redistribuição do alachlor foi maior no perfil do solo (sem a adição de resíduos orgânicos), sendo que a adição de composto também permitiu razoável redistribuição, o que ratifica o seu maior potencial de lixiviação nesses cenários (**Figura 2**). Apesar disso, a aplicação do composto aumentou em ~24% a retenção do alachlor na camada superficial do solo em relação ao tratamento controle (**Figura 2**). A adição de esterco animal, outro resíduo rico em material orgânico, também diminuiu a lixiviação da atrazina (Langenbach et al., 2008). Além do teor de carbono, a qualidade do material adicionado é apontada como fator relevante na intensidade do processo de retenção. Para materiais resultantes do processo de compostagem, relações C/N próximas ou menores que a apresentada pelo nosso composto (12:1) (**Tabela 2**) podem contribuir para a retenção devido ao avanço no estágio de humificação.

As propriedades do herbicida e o manejo da palhada podem afetar a intensidade de retenção e consequente lixiviação dos herbicidas (Correia et al., 2013; Rossi et al., 2013). Por exemplo, a presença de palha (grama) minimizou a lixiviação da atrazina em colunas de solo (Langenbach et al., 2008) enquanto que a cobertura com palha de cana-de-açúcar reduziu em pelo menos 50% as perdas por escoamento superficial da atrazina e pendimethalin (Selim et al., 2003). De modo geral, a quantidade de herbicida retido é proporcional à quantidade de palha sobre o solo (Rossi et al., 2013). Por outro lado, a solubilidade em água pode ou não influenciar a retenção pela palha (Rodrigues et al., 1993). Normalmente moléculas com maior solubilidade apresentam maior transposição pela palha, mas isto dependerá primariamente do tempo entre a aplicação do pesticida e as primeiras chuvas, além da sua quantidade e intensidade.

CONCLUSÕES

O composto pouco influenciou na lixiviação e redistribuição do alachlor no perfil do solo. Mais de 80% do alachlor aplicado ficou retido na palha, minimizando o seu potencial de lixiviação, além de indicar possível redução em sua eficiência agrônômica. A elevada retenção na cinza pode aumentar o risco ambiental devido à possibilidade de carreamento superficial, reduzindo a eficácia agrônômica principalmente em aplicações após a queima da palha.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de mestrado do primeiro autor. A Usina Estiva e aos Engenheiros Agrônomos Marcelo Rocha e Júlio Araújo pela disponibilização dos solos utilizados. A Carlos Alberto Dorelli e Rodrigo Pimpinato pelo suporte técnico na condução dos experimentos.

REFERÊNCIAS

ALCARDE, J. C. Manual de análise de fertilizantes. 1. ed. Piracicaba: FEALQ, 2009. 259p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Disponível em <http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>. Acesso em 20 Jan. 2013.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. Resolução no 396, de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>. Acesso em 20 Jan. 2013.

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 Agrônomo de Campinas. Campinas: Instituto Agrônomo, 2009. 77p.

CLAY, S. A.; KOSKINEN, W.C.; CARLSON, P. Alachlor movement through intact soil columns taken from two tillage systems. *Weed Technology*, 5: 485-489, 1991.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Safra 2012/2013, terceiro levantamento. 2013. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1253&t=>. Acesso em 22 Mar. 2013.

CORREIA, N. M.; CAMILO, E. H.; SANTOS, E. A. Sulfentrazone efficiency on *Ipomoea hederifolia* and *Ipomoea quamoclit* as influenced by rain and sugarcane straw. *Planta Daninha*. 31: 165-174, 2013.

DAL BOSCO, T. C.; SAMPAIO, S. C.; COELHO, S. R. M.; COSMANN, N. J.; SMANHOTTO, A. Effects of the organic matter from swine wastewater on the adsorption and desorption of alachlor in soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 47: 485- 494, 2012.

DORADO, J.; LOPEZ-FANDO, C.; ZANCADA, M. C.; ALMENDROS, G. Sorption-Desorption of Alachlor and



Linuron in a Semiarid Soil As Influenced by Organic Matter Properties after 16 Years of Periodic Inputs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53: 5359-5365, 2005.

KONSTANTINOU, I. K.; HELA, D.G., ALBANIS, T. A.; The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. *Environmental Pollution*. 141: 555-570, 2006.

LANGENBACH, T.; CORREIA, F. V.; MACRAE, A.; VARGAS Jr, E. A.; CAMPOS, T. M. Atrazine leaching through surface and subsurface of a tropical Oxisol. *J Journal of Environmental Science and Health Part B*, 43: 214-218, 2008.

NEGRISOLI, E.; CORREA, M. R.; ROSSI, C. V. S.; CARBONARI, C. A.; VELINI, E. D.; PERIM, L. Eficácia do herbicida oxyfluorfen com a cobertura de palha no controle de plantas. *Planta Daninha*, 27: 197-203, 2009.

OECD. Organization for Economic Co-operation and Development. Guideline Test 312. OECD Guidelines for the testing of chemicals Leaching in soils columns; OECD: Paris, France, 2004.

RAIJ, B. VAN; QUAGGIO, J. A. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade, *Boletim Técnico* 81. Instituto Agrônômico: Campinas, 1983. 1-31p.

RODRIGUES, B. N. Influência da cobertura morta no comportamento dos herbicidas imazaquin e clomazone. *Planta Daninha*, 11: 21-28, 1993.

ROSSI, C. V. S.; VELINI, E. D.; LUCHINI, L. C.; NEGRISOLI, E.; CORREA, M. R.; PIVETTA, J. P.; COSTA, A. G. F.; SILVA, F. M. L. Dinâmica do herbicida metribuzin aplicado sobre palha de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). *Planta Daninha*, 31:223-230, 2013.

SELIM, H. M.; ZHOU, L.; ZHU, H. Herbicide retention in soil as affected by sugarcane mulch residue. *Journal of Environmental Quality*, 32: 1445-1454, 2003.

US-EPA. United States Environmental Protection Agency. Reregistration eligibility decision (RED), alachlor. 1998. Disponível em: <http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/0063.pdf>>. Acesso em 20 Jan. 2013.

VRYZAS, Z.; PAPADAKIS, E. N.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. Leaching of Br-, metolachlor, alachlor, atrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine in clayey vadoze zone: A field scale experiment in north-east Greece. *Water Research*, 46: 979-989, 2012.

YANG, Y.; SHENG G.; HUANG, M. Bioavailability of diuron in soil containing wheat straw-derived char. *Science of the Total Environment*, 2006, 354, 170-178.

Tabela 1 - Atributos químicos e físicos do solo

Solo	pH	CTC	C	Fe _{DCB}	Fe _{Ox}	Al _{DCB}	Al _{Ox}	Mn _{DCB}	Mn _{Ox}	Areia	Silte	Argila
				mmol _c dm ⁻³				g kg ⁻¹				
LVAAd	6,4	58,9	6,8	11,9	0,7	3,8	0,5	0,4	0,05	768	30	202

Fe, Al e Mn_{DCB} = óxidos cristalinos e Fe, Al e Mn_{Ox} = óxidos mal cristalizados.

Tabela 2 - Atributos químicos e físicos da palha, da cinza e do composto

Resíduos	pH	K ₂ O	P ₂ O ₅	Mg	Ca	S	N	C	C/N	CTC	Densidade	
		CaCl ₂ ----- g kg ⁻¹ -----									mmol _c kg ⁻¹	g cm ⁻³
Palha	5,6	2,1	1,9	1,1	18,2	1,7	6,4	446,0	69/1	250	0,23	
Cinza	8,0	9,5	5,7	2,9	32,3	3,6	10,1	316,0	31/1	340	0,23	
Composto	7,9	3,7	10,4	3,6	21,7	1,5	7,2	83,5	12/1	150	0,66	

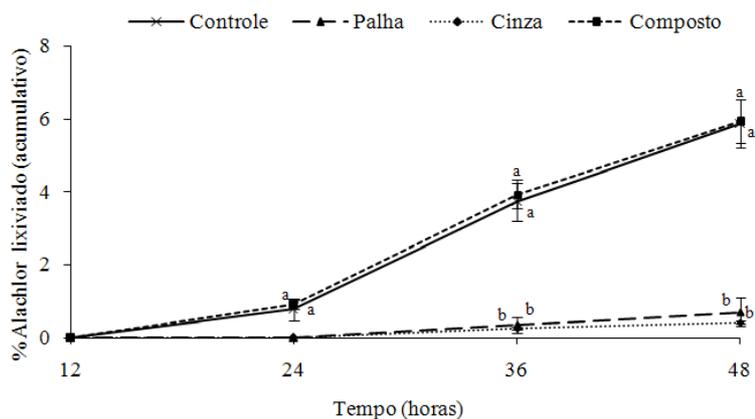


Figura 1 - Lixiviação do alachlor após simulação de 170 mm de chuva em 48 h. Barras representam o desvio padrão da média. Letras diferentes representam diferença estatística, dentro de cada tempo (Tukey, $p < 0.05$).

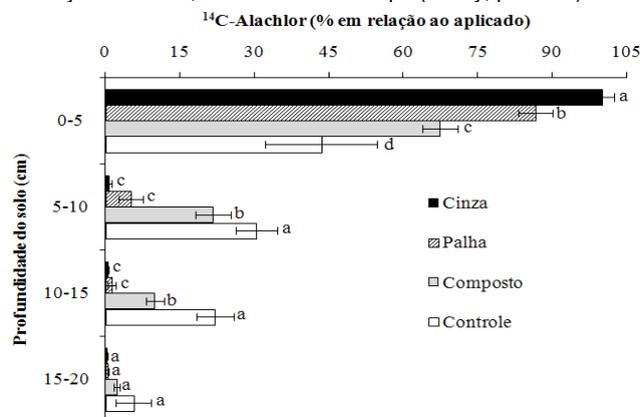


Figura 2 - Redistribuição do alachlor no perfil do solo antes e após a adição de resíduos orgânicos. Barras representam o desvio padrão da média. Letras diferentes representam diferença estatística (Tukey, $p < 0.05$).