

## COMPORTAMENTO DOS HERBICIDAS ATRAZINA E ALACLOR APLICADOS EM SOLO PREPARADO PARA O CULTIVO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Rita de Cássia A. Javaroni, Maria Diva Landgraf e Maria Olímpia O. Rezende\*

Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo - CP 780 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 19/12/97; aceito em 28/4/98

**BEHAVIOR OF THE HERBICIDES ATRAZINE AND ALACHLOR AFTER APPLICATION ON SOILS PREPARED TO SUGAR CANE PLANTATION. Atrazine and alachlor herbicides are widely and extensively used in agriculture for the control of a variety of weeds. These herbicides are quite mobile in soil and there is a concern that they may contaminate the environment, specially surface and ground water and soils. The results suggest that alachlor and atrazine present similar behavior in the environment, but alachlor dissipates with greater rate.**

**Keywords:** herbicides; dissipation; soil.

### INTRODUÇÃO

O solo é um complexo argilo-orgânico no qual muitas variáveis agem simultaneamente, produzindo nos compostos químicos presentes efeitos ainda poucos elucidados<sup>1</sup>. Dentre os compostos orgânicos do solo destacam-se as substâncias húmicas, presentes em toda a crosta terrestre, assim como em ambientes aquáticos.

As substâncias húmicas, ou húmus, resultam da degradação química e biológica de resíduos de animais e plantas, e da atividade sintética de microrganismos. Operacionalmente, podem ser divididas de acordo com a solubilidade em solução aquosa em ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina<sup>2</sup>. As substâncias húmicas são hábeis na formação de complexos com íons metálicos, óxidos hidratados, além de sofrerem interação com argilas minerais e herbicidas, entre outros compostos orgânicos.

Os herbicidas são compostos orgânicos, quimicamente sintetizados, utilizados na agricultura para o controle de ervas daninhas, e, geralmente, incorporados diretamente ao solo. Ambientalmente, são classificados como micropoluentes<sup>3</sup>.

No heterogêneo sistema que constitui o solo, os herbicidas sofrem diversas modificações de natureza química, física e biológica. Enquanto as propriedades físicas desse sistema, responsáveis pelos processos de adsorção e translocação, podem ser medidas com relativa facilidade, a análise de sua capacidade de degradação química e bioquímica é complexa. A adsorção pela matéria orgânica do solo, no entanto, parece ser o principal mecanismo que rege a persistência, degradação, biodisponibilidade, lixiviação e volatilidade dos herbicidas.

A adsorção reduz a concentração desses compostos na fração solubilizada do solo, removendo parte de sua ação potencial. O resultado é observado pelo decréscimo da disponibilidade biológica, na aceleração da velocidade de degradação química ou, simplesmente, num retardamento do movimento de lixiviação. Os efeitos observados, entretanto, estão diretamente relacionados com a natureza da molécula de adsorbato e superfície adsorvente, com o ambiente químico do solo e sobre o modo da bioinfluência. O papel da matéria orgânica no estudo dessas interações pode ser considerado, então, a partir de dois aspectos principais: (1) a adsorção, cuja extensão depende da natureza e propriedades do herbicida, do tipo e quantidade de matéria orgânica presente, e do ambiente providenciado pelo solo e (2) da degradação não biológica<sup>4</sup>.

A Figura 1 apresenta um modelo representativo para os processos que podem ocorrer entre os herbicidas e o solo.

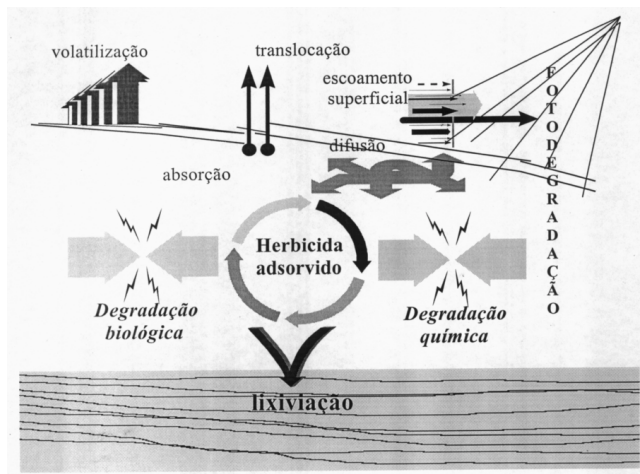


Figura 1. Diagrama esquemático dos processos característicos de herbicidas em solos.

Com o intuito de elucidar tais relações existentes nos sistemas solo-herbicida, Walker<sup>5</sup> realizou estudos sobre a correlação entre os parâmetros adsorção e biodisponibilidade para atrazina em solos. Os resultados mostraram que a adsorção do herbicida atrazina foi proporcional à quantidade de matéria orgânica e teor de umidade desses solos.

Seguindo os mesmos princípios, Baoshan et al.<sup>6</sup> estudaram a questão da competição pela sorção em sítios específicos da matéria orgânica para o herbicida atrazina e outros compostos orgânicos além de vários modelos de sorventes. O teste foi realizado entre a atrazina e outros co-solutos (análogos de s-triazinas, 5-cloro-1,3-dimetóxi-benzeno, tricloroeteno) em suspensão aquosa de sorventes naturais ou não (modelos de sorventes). Os resultados indicaram que a matéria orgânica naqueles sistemas age como um adsorbente que contém vários sítios de adsorção. Concluíram, então, que a sorção ocorreria através de mecanismos combinados de partição e adsorção. Os espaços ocupados são conceituados pelos autores como sítios específicos de adsorção inseridos na matriz, nos quais os processos de complexação seguem o modelo para as isotermas de Langmuir, exibindo, portanto, um grau de especificidade.

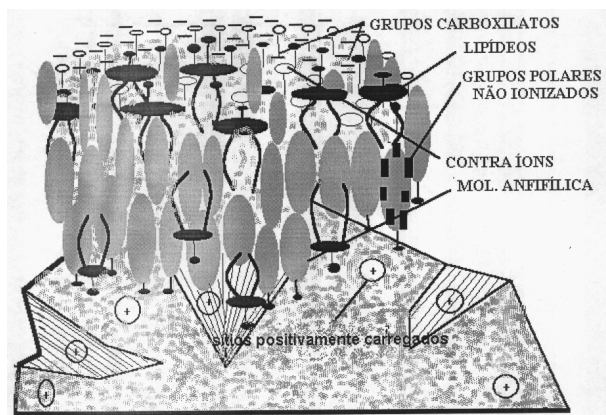
\*e-mail: MREZENDE@IQSC.SC.USP.BR

Topp et. al<sup>7</sup>, estudando a cinética de dissipação dos herbicidas atrazina e metolaclor (2-cloro-6'-etil-N-[2-metoxi-1-metiletil]acet-*o*-toluidina) em solos, concluíram que sob condições laboratoriais (controle de temperatura e umidade) a dissipação de ambos os herbicidas ocorreu à mesma velocidade: para os experimentos onde as partículas de solo estavam intactas (*in natura*, isto é, onde os agregados de solo não sofreram alteração) e para aquelas incubadas. Os resultados mostraram um tempo médio de 26 e 22 dias aproximadamente na dissipação de atrazina e metolaclor, respectivamente, para um solo arenoso. Também Weber e Peter<sup>8</sup> estudaram as correlações existentes entre a atividade fitotóxica e processos de adsorção para os herbicidas alaclor, acetoclor e metolaclor em solos. Eles observaram que os processos de adsorção para cada herbicida envolvem diferentes mecanismos, fato evidenciado através da análise das isotermas de adsorção para cada sistema solo-herbicida.

Estudos relatados por Senesi<sup>9</sup> mostraram que a adsorção, retenção e degradação de herbicidas pelo solo é influenciada pelo pH, umidade, capacidade de troca catiônica e temperatura. Nestes estudos, vários mecanismos são propostos para a adsorção e degradação de herbicidas, dependendo da classe e das propriedades químicas a que pertencem.

Outro importante componente na análise do comportamento de herbicidas é o seu movimento em solos, que pode ocorrer em solução ou através de fluxo de massa e difusão, quando aqueles se encontram adsorvidos pela matéria orgânica. Difusão é o processo pelo qual a matéria é transportada como resultado do movimento molecular ao acaso, causado por sua energia térmica. O fluxo de massa ocorre como resultado de forças externas agindo como carregadores dos herbicidas. A soma dos processos de fluxo de massa e difusão determina a velocidade do movimento dos herbicidas no solo<sup>10</sup>.

A Figura 2 sugere o estado superficial de um solo em sua parte orgânica, mostrando a possibilidade de ocorrência tanto de interações físicas quanto químicas entre o substrato solo e os herbicidas, dependendo do estado carregado dos sítios reativos<sup>11</sup>.



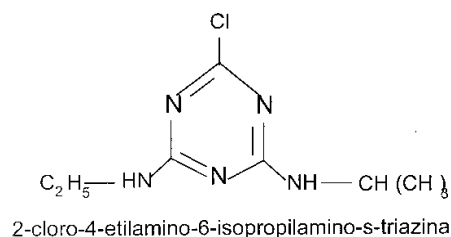
**Figura 2.** Modelo proposto para uma superfície de solo, onde os grupos carboxilatos negativamente carregados formam a fase mais superficial (carregada).

Nas últimas décadas o crescimento na utilização de herbicidas em solos agricultáveis brasileiros tem sido muito acentuado, principalmente devido às extensas culturas de cana-de-açúcar<sup>12</sup>. Uma classe de herbicidas muito utilizada neste tipo de cultura são as s-triazinas.

As propriedades das s-triazinas foram descobertas em 1952,

com estudos realizados para testes desse herbicida no crescimento seletivo de plantas. O modo de formulação desses herbicidas foi determinado por dois fatores: o modo de aplicação e suas propriedades físico-químicas. Devido à sua alta atividade fitotóxica, quando assimilado pelas raízes das plantas, formulações para aplicações pré-emergentes, principalmente das clorotriazinas, foram de interesse imediato<sup>13</sup>.

A atrazina (2-cloro-4-etileno-diamino-6-isopropilamino-s-triazina) é um herbicida seletivo utilizado no controle de ervas daninhas, principalmente em culturas de milho, cana-de-açúcar e soja. A Figura 3 e a Tabela 1 apresentam a estrutura química e as propriedades físico-químicas desse composto, respectivamente<sup>13,14</sup>.



**Figura 3.** Estrutura molecular e nome segundo a IUPAC da atrazina.

Além das propriedades apresentadas, o herbicida atrazina possui um peso molecular igual a 215,69 g/mol, é solúvel em alguns solventes orgânicos como éter, acetona, benzeno, clorofórmio, etanol e acetato de etila. É classificado como um herbicida sistêmico, seletivo e utilizado no controle pré e pós-emergente de ervas de folhas largas.

A atrazina é um composto polar, fracamente básico e sua estabilidade pode ser explicada pela configuração eletrônica de seu anel heterocíclico<sup>13</sup>. A hidrólise ácida ou alcalina da atrazina produz um de seus mais abundantes produtos de degradação, a hidroxiatrazina; sua solubilidade em água é praticamente independente do pH da solução, entretanto, aumenta bastante em soluções cujo pH é menor que 2,0.

O potencial herbicida da atrazina deve-se à sua ação na inibição da fotossíntese pela interrupção da reação de Hill. Sua biodisponibilidade em solos é governada essencialmente pelo equilíbrio dinâmico existente entre a solubilidade na fase aquosa e a capacidade adsorviva do composto no sistema coloidal do solo. Vários fatores direcionam a eficácia e reatividade da atrazina, entretanto, muito pouco é conhecido sobre as interações e modificações decorrentes. Acredita-se que estes processos sejam governados pela solvatação, adsorção e degradação do herbicida no solo, agindo sobre a seletividade específica do herbicida<sup>15</sup>.

A biodisponibilidade de herbicidas aplicados ao solo é essencialmente governada pelo equilíbrio dinâmico existente entre os processos de adsorção dos compostos presentes nos colóides do solo e sua solubilidade na fase solo-água. Como consequência, uma considerável influência desses parâmetros sobre a ação seletiva desses herbicidas deve ser esperada<sup>16</sup>.

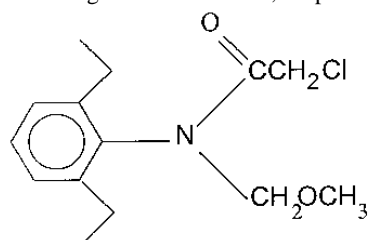
O herbicida atrazina é comercialmente disponível em uma formulação fabricada pela Companhia Monsanto, em uma composição sinérgica com o alaclor, outro importante herbicida. Essa formulação, normalmente utilizada em aplicações pré-emergentes, possui ação seletiva acentuada devido à mistura dos dois herbicidas que se complementam. O alaclor pertence à classe

**Tabela 1.** Propriedades físico-químicas do herbicida atrazina<sup>14</sup>.

Nome comum	P. f. (°C)	Solubilidade (H <sub>2</sub> O) a 20-25°C (molL <sup>-1</sup> )	Pressão de vapor a 20 °C (mPa)	pK <sub>a</sub> , 21°C	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
ATRAZINA	175-177	33	0,04	1,7	1,187

química das cloroacetamidas. Sua aplicação em monoculturas como milho, soja e amendoim, tem crescido nos últimos anos, principalmente quando associado a outros herbicidas sistêmicos<sup>12</sup>.

A estrutura molecular e algumas propriedades desse herbicida são apresentadas na Figura 4 e Tabela 2, respectivamente<sup>13,14</sup>.



2-cloro-2,6-dietil-N(metoximetil acetamida)

Figura 4. Estrutura molecular do alaclor e nome segundo a IUPAC.

O herbicida alaclor apresenta-se na forma de cristais incolores amarelados; seu ponto de ebulição é da ordem de 100°C à pressão de 0,02mmHg, subindo rapidamente para 135°C à pressão de 0,3 mmHg. É solúvel na maioria dos solventes orgânicos como éter, acetona, benzeno, clorofórmio, etanol e acetato de etila. É um herbicida sistêmico e seletivo utilizado no controle pré e pós-emergente de ervas daninhas de folhas largas. Embora seu modo de ação ainda seja um pouco obscuro, acredita-se que sua ação herbicida esteja centrada na inibição da síntese protéica das plantas<sup>17</sup>.

Os herbicidas pertencentes a essa classe de compostos são na sua maioria ácidos, o que confere às suas moléculas um caráter aniônico. Em condições normais de aplicação, sofrem degradação no solo formando vários metabólitos. Em sistemas aeróbios a interação do alaclor com a matéria orgânica pode ser uma via de dissipação, muito embora, outros processos estejam envolvidos, como por exemplo a lixiviação<sup>18</sup>.

Os riscos de contaminação de rios e águas subterrâneas pelo alaclor, através de processos de lixiviação, dependem de vários fatores que incluem variáveis como a taxa de aplicação, condições climáticas, propriedades do solo e teor de matéria orgânica. Outro importante aspecto com relação a este composto é seu baixo ponto de pressão de vapor, o que lhe confere uma volatilização limitada; além disso não foram relatados processos relevantes de fotodegradação com este composto<sup>19</sup>.

De acordo com Xue et al.<sup>20</sup> não foi observado um comportamento adsorptivo linear para o alaclor, quando submetido a estudos em solos cultivados e não cultivados. Os autores argumentam que os solos não cultivados facilitariam a retenção do herbicida através de reações superficiais diretas com o solo. A mobilidade do alaclor seria, então, inversamente proporcional à sua capacidade adsorptiva. No entanto, foi constatado que este herbicida apresenta certa mobilidade em solos arenosos<sup>21</sup>. Quanto à sua persistência, estudos de campo<sup>20,21</sup> mostraram que a meia-vida do alaclor varia entre um mínimo de 22 dias a um máximo de 320 dias para solos em condições de incubação aeróbias e anaeróbias, respectivamente.

Este trabalho teve como objetivo estudar o tempo de permanência dos herbicidas atrazina e alaclor em solos preparados para o cultivo de cana-de-açúcar. Os resultados mostraram uma maior velocidade de dissipação para o herbicida alaclor quando comparado ao herbicida atrazina para o tipo de solo e ambiente estudados.

Tabela 2. Propriedades físico-químicas do herbicida alaclor<sup>14</sup>.

Nome comum	P. M. (g/mol)	P. f. (°C)	Solubilidade (H <sub>2</sub> O a 20-25°C) (molL <sup>-1</sup> )	Pressão de vapor a 20°C (mmHg)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
ALACLOR	269,8	39,5-41,5	240	32,2x10 <sup>-5</sup>	1,133

## METODOLOGIA

### Amostragem

As amostras de solo foram retiradas da Fazenda Santo Antônio da Envernada, localizada em São Carlos, SP, em região plana, previamente preparada para o cultivo de cana-de-açúcar.

As amostras de solo foram coletadas segundo o seguinte cronograma:

- 1) primeira coleta: superficial, um dia antes da aplicação da formulação;
- 2) segunda coleta: superficial, um dia após a aplicação da formulação;
- 3) terceira coleta: superficial, 15 dias após a aplicação;
- 4) quarta coleta: superficial, 30 dias após a aplicação;
- 5) quinta coleta: 20 cm de profundidade, 30 dias após a aplicação.

A primeira coleta do solo, antes da aplicação da formulação, foi realizada a fim de que pudéssemos ter uma amostra "limpa", que servisse de parâmetro comparativo da qualidade do solo antes e depois da aplicação. Essa amostra, comumente chamada de amostra-testemunha, sofreu tratamento idêntico às outras.

### Formulação

A formulação utilizada foi a Boxer (atrazina + alaclor), da Companhia Monsanto, 800N Lindberg Boulevard, St Louis, Missouri 63166, USA.

A formulação é indicada para culturas de cana-de-açúcar e milho, no controle de sementes de plantas daninhas anuais e certas perenes, antes de sua emergência. Segundo o fabricante, o alaclor é absorvido principalmente pelo epicotilo (ou coleoptilo nas monocotiledôneas), atuando sobre as plantas daninhas no momento da germinação e desenvolvimento inicial. As plantas daninhas que emergirem, absorverão a atrazina via radicular. A aplicação foi realizada por pulverização tratorizada, seguindo a prescrição apresentada na Tabela 3<sup>22</sup>.

Tabela 3. Indicação para aplicação da formulação Boxer, segundo indicações do fabricante.

Equipamento	Vazão (L/ha)	lb/pol <sup>2</sup>	Tamanho das gotas (µm)	Densidade gotas/cm <sup>2</sup>
Tratorizado convencional	200-400	30-40	400-600	20-30

As dosagens de aplicação para cada cultura variam em função da textura do solo. O tipo de solo sob estudo é considerado um solo médio, segundo os critérios aplicados pelo fabricante da formulação, requerendo a aplicação de 8 L/ha. A concentração de princípio ativo dos herbicidas na formulação é de 180 g/L de atrazina e 300 g/L de alaclor<sup>22</sup>.

### Procedimento experimental

As amostras foram coletadas seguindo procedimento a seguir. Foram secas, passadas em peneira de 50 mesh e separadas em 5 grupos de 3 amostras de 50g cada. Cada grupo de 3 amostras foi submetido a 3 tratamentos diferentes:

- 1) extração em Soxhlet, utilizando como solvente extrator uma mistura metanol/água (80:20 v/v);
- 2) extração em Soxhlet, utilizando como solvente extrator o diclorometano e
- 3) extração líquido-líquido, utilizando como solvente extrator uma mistura metanol/água (80:20 v/v).

A cada amostra foram adicionados 100mL de solvente extrator. As amostras foram extraídas por um período de 6 horas, após o qual foram rota-evaporadas até um volume de aproximadamente 2mL.

Os extratos obtidos foram então eluídos através de uma coluna de Florisil ativado para retirada de impurezas. Os testes de recuperação do método foram feitos adicionando-se uma concentração conhecida de atrazina e alaclor a uma amostra-testemunha.

Todas as determinações foram realizadas, no mínimo, em triplicatas.

### Preparo dos padrões

Os herbicidas atrazina e alaclor foram obtidos da Environmental Protection Agency (EPA), com 99% de pureza. Foram preparadas soluções estoque dos padrões dos herbicidas atrazina e alaclor nas concentrações de 34 mg/L e 41 mg/L, respectivamente, utilizando acetato de etila como solvente. A partir das soluções estoque, foram preparadas as soluções para obtenção das curvas analíticas para os dois herbicidas, pelo método da adição de padrão externo.

### Equipamentos e acessórios

As determinações cromatográficas para detecção e quantificação dos herbicidas foram realizadas num Cromatógrafo a Gás HP5890, série II, equipado com detector de nitrogênio e fósforo (GC-NPD). A coluna cromatográfica utilizada foi da marca Supelco, SPB-5, com dimensões de 30m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 mm de espessura de filme (5% difenil 95% dimetilpolisiloxano).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos da extração realizada com o solo preparado para a cultura de cana-de-açúcar, onde os herbicidas atrazina e alaclor foram aplicados. Os resultados dos experimentos de recuperação dos herbicidas aplicados ao solo mostraram eficiência e reprodutibilidade do método, fato verificado através das análises dos vários extratos por CG-NPD.

A eficiência do método de extração para todas as amostras foi obtida por comparação com o "branco", ou amostra limpa (extratos 1, 2 e 3) e a quantificação, através da extrapolação das curvas analíticas. Os extratos 4, 5 e 6 apresentaram alta concentração dos herbicidas como podemos ver pela tabela 4. Esta alta concentração de herbicidas era esperada, já que a aplicação da formulação havia ocorrido há apenas 1 dia. Neste período, a concentração dos herbicidas foi considerada como a quantidade máxima extraída pelo nosso método. Não foram observados produtos de degradação neste período. Para os extratos 7, 8 e 9, verificamos um decréscimo acentuado da concentração detectada para ambos os herbicidas. Além desse fato, foram detectados nestes extratos outros compostos além dos herbicidas primariamente analisados. Tal comportamento pode ser explicado pela própria natureza heterogênea do solo que, agindo como catalisador, ou mesmo como um participante das reações químicas que ocorrem com estes herbicidas, fornece produtos diferenciados daqueles de partida, fato que pôde ser verificado cromatograficamente em nosso estudo.

Nos extratos 10, 11 e 12 quantidades mínimas dos herbicidas na sua forma original foram detectados. Também nestes extratos pudemos observar a presença de produtos de degradação relativos aos dois herbicidas. Nos extratos 13, 14 e 15, recolhidos 30 dias após a aplicação da formulação, à profundidade de 20cm, não houve qualquer quantidade mensurável dos herbicidas através de nosso método. Este fato leva-nos a três hipóteses possíveis: 1) os herbicidas podem ter sido totalmente degradados a produtos não detectáveis pelo nosso método de análise; 2) lixiviados a uma profundidade maior que a analisada; 3) podem ter-se ligado irreversivelmente à parte orgânica do solo (substâncias húmicas), formando um complexo estável

**Tabela 4.** Resultados obtidos para os herbicidas atrazina e alaclor nos diferentes métodos de extração.

Extrato	Tempo (a partir do dia anterior da aplicação, em dias)	Prof. (cm)	Solução Extratora	Método	[AL] (molL <sup>-1</sup> )	[AT] (molL <sup>-1</sup> )
1	0	sup.	MEOH/H <sub>2</sub> O	Soxhlet	0	0
2	0	sup.	MEOH/H <sub>2</sub> O	liq.-liq.	0	0
3	0	sup.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Soxhlet	0	0
4	1	sup.	MEOH/H <sub>2</sub> O	Soxhlet	136 ± 3	273 ± 3,5
5	1	sup.	MEOH/H <sub>2</sub> O	liq.-liq.	136 ± 2	263 ± 4
6	1	sup.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Soxhlet	33 ± 2	59 ± 2
7	15	sup.	MEOH/H <sub>2</sub> O	Soxhlet	18 ± 1,5	21 ± 0,8
8	15	sup.	MEOH/H <sub>2</sub> O	liq.-liq.	17 ± 0,7	24 ± 1,25
9	15	sup.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Soxhlet	12 ± 1,0	18 ± 0,5
10	30	sup.	MEOH/H <sub>2</sub> O	Soxhlet	13 ± 0,8	15 ± 0,5
11	30	sup.	MEOH/H <sub>2</sub> O	liq.-liq.	9 ± 1,0	10 ± 0,4
12	30	sup.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Soxhlet	7 ± 0,8	8 ± 0,3
13	30	20	MEOH/H <sub>2</sub> O	Soxhlet	nd	nd
15	30	20	MEOH/H <sub>2</sub> O	liq.-liq.	nd	nd
15	30	20	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Soxhlet	nd	nd

Prof. = profundidade

AT = atrazina

AL = alaclor

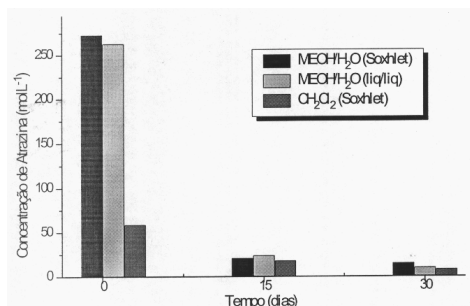
sup = superficial

liq-liq = extração líquido-líquido

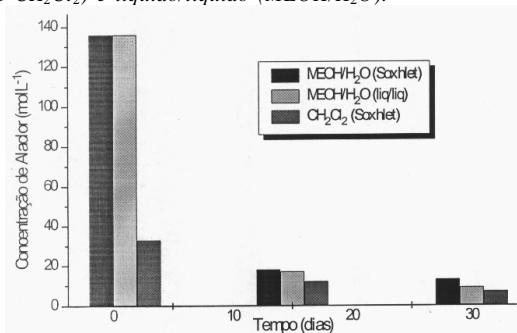
nd = não detectado pelo método

(“bound-residue”), impossibilitando sua remoção pelos processos normais de extração.

Podemos verificar pelos gráficos apresentados nas Figuras 5 e 6 que a eficiência nas extrações com a mistura metanol/água para os dois métodos de extração, Soxhlet e líquido-líquido, foi quantitativamente equivalente em todo o período avaliado, enquanto as respostas obtidas para as extrações com diclorometano, além de sempre apresentarem resultados mais baixos, não apresentaram boas eficiência e reprodutibilidade para algumas amostras.



**Figura 5.** Variação da concentração do herbicida atrazina com o tempo para os vários extratores nos modos de extração Soxhlet (MEOH/H<sub>2</sub>O e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) e líquido/líquido (MEOH/H<sub>2</sub>O).



**Figura 6.** Variação da concentração do herbicida alaclor com o tempo para os vários extratores nos modos de extração Soxhlet (MEOH/H<sub>2</sub>O e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) e líquido/líquido (MEOH/H<sub>2</sub>O).

O teste de recuperação apresentou-se eficiente, obtendo-se uma recuperação de 96,90% ± 1,6% para atrazina e 88,3% ± 4,5% para alaclor.

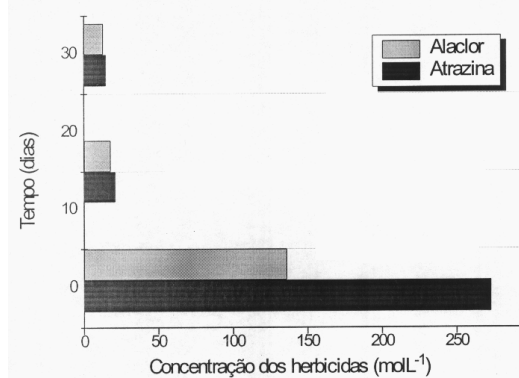
A análise da variação na concentração dos herbicidas com o tempo mostrou que o alaclor dissipa-se mais rapidamente no solo quando comparado com atrazina. Embora a concentração inicialmente aplicada de alaclor fosse praticamente o dobro daquela de atrazina na formulação original, após 15 dias a concentração detectada para ambos os herbicidas foi próxima. Podemos explicar este comportamento através das características e propriedades químicas diferenciadas dos dois herbicidas que interagem de modo diverso com as partículas do solo, fato que afeta diretamente a meia-vida desses compostos.

Os gráficos das Figuras 7, 8 e 9 ilustram o comportamento de dissipação no solo dos dois herbicidas, para os vários extratores utilizados neste estudo.

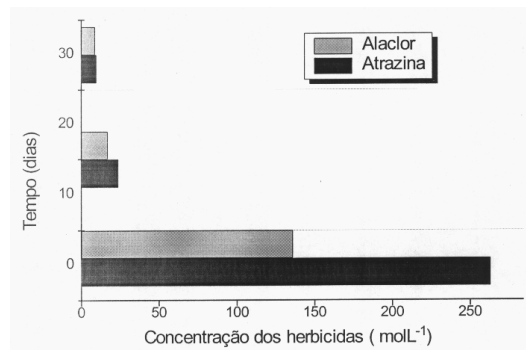
O modo de dissipação desses herbicidas pode ser explicado principalmente através da proposição de mecanismos de interação com as substâncias húmicas da fração orgânica do solo.

Segundo Senesi<sup>9</sup>, a adsorção via ligação ou troca iônica aplica-se somente àqueles pesticidas que, em solução, estão na forma catiônica ou àqueles que possam protonar-se. Esse mecanismo envolveria grupos ionizáveis ou facilmente ionizáveis como os grupos carboxílicos e/ou fenólicos das substâncias húmicas da fração orgânica do solo. O herbicida atrazina, fracamente básico, torna-se catiônico dependendo do pH do meio, o qual também governa o grau de ionização dos grupos ácidos nas substância

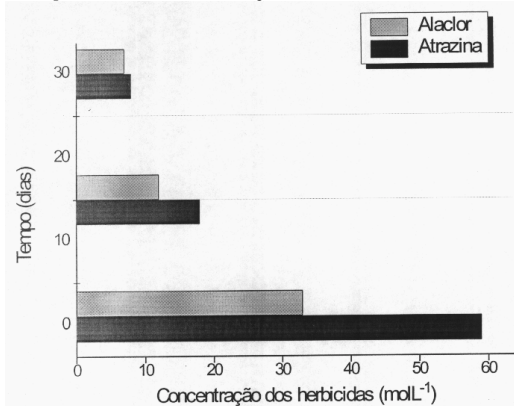
húmicas. Desta forma, quanto menor o pH do sistema solo, maior será a probabilidade de que a interação via troca iônica ocorra.



**Figura 7.** Variação da concentração dos herbicidas atrazina e alaclor com o tempo, no modo de extração líquido/líquido, em meio MEOH/H<sub>2</sub>O.



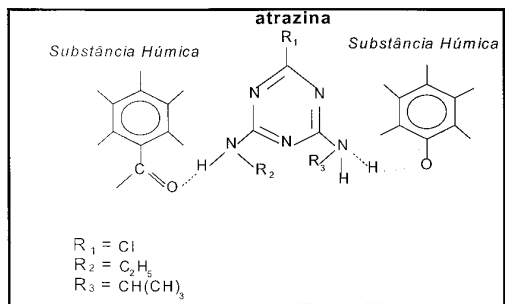
**Figura 8.** Variação da concentração dos herbicidas atrazina e alaclor com o tempo, no modo de extração Soxhlet, em meio MEOH/H<sub>2</sub>O.



**Figura 9.** Variação da concentração dos herbicidas atrazina e alaclor com o tempo, no modo de extração Soxhlet, em meio CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

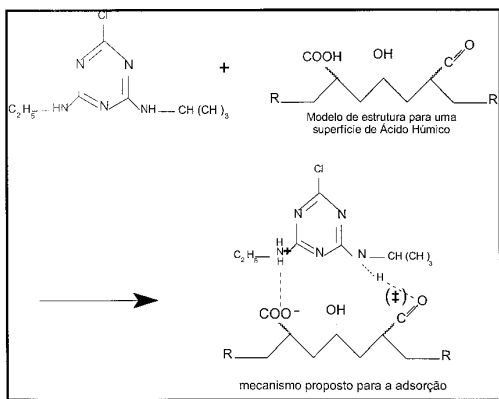
Outro fato a ser observado é a presença de numerosos grupos funcionais contendo oxigênio e grupos-hidróxi sobre a fração orgânica dos solos, tornando altamente provável a formação de ligações hidrogênio para moléculas contendo grupos complementares. Este é o caso do herbicida atrazina que possui nos grupos amino secundários átomos de hidrogênio disponíveis.

De qualquer forma, deve ser esperada em tais processos, uma forte competição com as moléculas da água de solvatação desses sítios de interação. Um dos modelos propostos para a interação do herbicida atrazina com as partículas húmicas sugere a ocorrência de uma ou mais ligações hidrogênio, possivelmente envolvendo os grupos C=O das substâncias húmicas da fração orgânica do solo e dos grupos amino secundários da atrazina para a formação do complexo substância húmica-atrazina. A Figura 10 apresenta este possível mecanismo, segundo SENESI<sup>9</sup>.



**Figura 10.** Estrutura de mecanismo de ligação proposto entre atrazina e as substâncias húmicas do solo envolvendo ligação hidrogênio, segundo SENESI<sup>9</sup>.

Evidências também relatam a importância da hidrólise química e da degradação fotoquímica da atrazina em solos<sup>23</sup>. Baseados nos resultados com solos e modelos de solventes, um modelo para a hidrólise catalisada por sorção foi proposto. A adsorção de atrazina foi postulada ocorrer entre grupos carboxílicos protonados das substâncias húmicas da fração orgânica do solo e átomos do nitrogênio de seu anel, sendo que o principal produto de degradação obtido por esse mecanismo seria a hidroxiatrazina<sup>13</sup>, conforme mostrado na Figura 11.

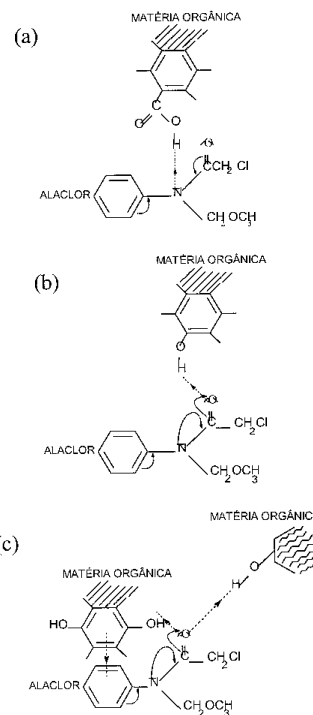


**Figura 11.** Estrutura de mecanismo proposto para a adsorção do herbicida atrazina por substâncias húmicas do solo.

Com relação ao comportamento da dissipação do herbicida alaclor podemos fazer algumas considerações. Bucheli et al.<sup>24</sup>, estudando a dissipação de 2-cloroacetamidas em solos, concluíram que a rota primária de dissipação desses compostos seria por processos microbiológicos. Sob condições aeróbias o alaclor seria degradado mais rapidamente na superfície dos solos, com uma meia-vida de aproximadamente 2 semanas, do que na subsuperfície. Este fato estaria de acordo com os resultados obtidos em nosso estudo.

Embora o movimento de dissipação de alaclor através dos perfis de solos ainda não seja entendido de forma clara, tem-se sugerido que as principais vias seriam a interação entre o herbicida e as substâncias húmicas do solo<sup>9</sup>. Estas interações ocorreriam através de ligações hidrofóbicas, ligações hidrogênio multifuncionais, e, possivelmente, ligações por transferência de cargas, já que, caracteristicamente, a molécula do herbicida possui um caráter ácido aniônico. A Figura 12 apresenta esquematicamente estes possíveis mecanismos<sup>9</sup>.

Os mecanismos, em geral, são propostos com o intuito de elucidar o comportamento e destino desses agentes químicos em ecossistemas particulares; no caso, os solos. De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, pensamos que tais mecanismos sejam coerentes.



**Figura 12.** (a) Formação de ligação hidrogênio entre o nitrogênio da amida da molécula de alaclor e o átomo de hidrogênio carboxílico das substâncias húmicas do solo; (b) Ligação entre o oxigênio carbonílico do alaclor e o átomo de hidrogênio hidróxifenólico das substâncias húmicas do solo, (c) Ligação por transferência de carga ( $\pi$ - $\pi$ ) entre o anel aromático elétron-doador (ativado) das substâncias húmicas do solo e o núcleo aromático elétron-aceptor (desativado) do alaclor<sup>9</sup>.

## CONCLUSÕES

O método utilizado para extração dos herbicidas atrazina e alaclor no solo estudado mostrou-se eficiente. A detecção por GC/NPD apresentou boa reprodutibilidade dos dados, fornecendo picos característicos para quantificação dos herbicidas e produtos de degradação.

Neste estudo concluímos que existem similaridades básicas nas características de dissipação, degradação e destino de ambos os herbicidas atrazina e alaclor, que necessitam de esclarecimentos. Podemos citar como exemplos, a necessidade de identificação dos produtos eliminados ou volatilizados, metabólitos produzidos pelas diversas vias de degradação, toxicidade de metabólitos e co-metabólitos, herbicida ligado irreversivelmente aos solos, etc.

Um estudo completo abordando todas as vias de dissipação e degradação torna-se cada vez mais necessário devido às diversas formas de transformação no ambiente.

A investigação do comportamento, destino e metabolismo desses agentes químicos sintéticos, revela cada vez mais novos caminhos de pesquisas nos processos ambientais.

Em nosso grupo de pesquisa, várias frentes de estudo estão em andamento abordando amplamente as questões levantadas neste trabalho. A natureza química exata das transformações desses compostos no ambiente do solo desafia uma descrição precisa e, portanto, urge a necessidade de esclarecimentos a fim de proteger o ecossistema contra efeitos colaterais ainda desconhecidos.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi parcialmente financiado pelas agências CNPq/PADCT, processo # 62.0258/95.0 e pela FAPESP,

processo # 95/1281-3, às quais os autores gentilmente agradecem. R. C. A. Javaroni agradece à CAPES e à FAPESP, pelas bolsas concedidas.

## REFERÊNCIAS

1. Luchini, L. C.; *Dissertação de Mestrado*, USP, Escola Superior de Agricultura "Luis de Queiroz", Piracicaba, SP, 1987.
2. Schnitzer, M., Khan, S. U.; In *Humic Substances in the Environment*; Marcel Dekker Ed.; New York, 1972; p 127.
3. Khan, S. U.; In *Fundamental Science in the Soil Environment*; S. U. Khan Ed., 1980; Cap 2, p 9.
4. Weed, S. B.; Weber, J. B.; In *Pesticides in Soil & Water*; W. D. Guenzi Ed., 1974; Cap 3, p 37.
5. Walker, A.; *Pest. Sci.* **1972**, *3*, 139.
6. Baoshan, X.; Pignatello, J. J.; Gigliotti, B.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 2432.
7. Topp, E.; Ward, S. N.; Reynolds, D. W.; Khan, S. U.; *J. Environ. Qual.* **1994**, *23*, 693.
8. Weber, J. B.; Peter, C. J.; *Weed Sci.* **1982**, *30*, 14.
9. Senesi, N.; *The Sci. of the Total Environ.* **1992**, *120*, 63.
10. Barley, G. W.; White, J. L.; *Residue Rev.* **1970**, *37*, 29.
11. Javaroni, R. C. A.; *Dissertação de Mestrado*, USP, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 1993.
12. Lara, W. H.; Batista, G. C.; *Quím. Nova* **1992**, *15*, 161.
13. Esser, H. O.; Dupuis, G.; Ebert, E.; Marco, G.; Vogel, C. In *Herbicides: Chemistry, degradation and mode of action*, P. C. Kearney and D. D. Kaufman eds., New York, 1985; v 1, Cap 2, p129.
14. *Agrochemicals Handbook*. 2<sup>a</sup> Ed.; Notingham, Royal Society of Chemistry, 1987.
15. Hatzios, K. K.; Panner, R. In *Herbicides: Chemistry degradation and mode of action*; P. C. Kearney and D. D. Kaufman Eds., New York, 1988; v 3, Cap 4, p 194.
16. Regan, E.; Mcaney, M.; Vos, J. G.; Macgraith, J. E.; Walsh, J. E.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, *334*, 95.
17. Sharp, B. D.; In *Herbicides: Chemistry degradation and mode of action*; P. C. Kearney and D. D. Kaufman eds., New York, 1988; v.3, Cap.4, p.194.
18. Penuela, G. A.; Barceló, D.; *J. of Chrom. A* **1996**, *754*, 187.
19. Spawn, R. L.; Hoagland, K. D.; Siegfried, B. D.; *Environ. Toxicol. And Chem.* **1997**, *16*, 785.
20. Xue, S. K.; Shulin, C.; Selin, H. M.; *J. Environ. Qual.* **1997**, *26*, 1300.
21. Clay, S. A.; Moorman, T. B.; Clay, D. E.; Scholes, K. A.; *J. Environ. Qual.* **1997**, *26*, 1348.
22. *Formulação Boxer (Atrazina+Alaclor)*, Monsanto Company, 800N Lindberg Boulevard, St Louis, Missouri 63166, Estados Unidos.
23. Allan, G. G.; Beer, J. W.; Cousin, M. J.; In *Controlled Release of Pesticides*; Anal. Chem. Soc. ed., 1977, p 94.
24. Bucheli, B. T.; Gruebler, F. C.; Muller, S. R.; Schwarzenbach, R. P.; *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1569.