

MINERALIZAÇÃO E SORÇÃO DE ATRAZINA EM LATOSSOLO ROXO SOB CULTIVO CONVENCIONAL E PLANTIO DIRETO⁽¹⁾

M. A. ALBUQUERQUE⁽²⁾, C. E. G. R. SCHAEFER⁽³⁾, J. M. FOLONI⁽⁴⁾,
J. C. KER⁽³⁾ & L. E. F. FONTES⁽³⁾

RESUMO

A atrazina, herbicida do grupo das s-triazinas, foi utilizada em experimentos de laboratório para estudos de mineralização e sorção em amostras de Latossolo Roxo sob cultivo convencional e plantio direto. Atrazina-¹⁴C marcada no anel de triazina foi adicionada às amostras de solos, sendo o ¹⁴CO₂ produzido e os extratos de atrazina-¹⁴C do solo analisados por cintilação líquida. Os resultados mostraram taxas de mineralização de atrazina muito baixas, apresentando correlações significativas com os teores de carbono, nitrogênio total e frações húmicas do solo. A mineralização de atrazina decaiu em profundidade, e o Latossolo Roxo sob sistema plantio direto mostrou maior mineralização de atrazina em virtude dos maiores teores de carbono. Em contrapartida, a fase *lag* do plantio convencional foi mais curta, evidenciando maior adaptação microbiana nos solos sob manejo convencional, onde o herbicida é mais intensamente utilizado em pré-emergência. Com a adição de substratos orgânicos, houve aumento no processo de mineralização de atrazina. Verificou-se que a atrazina contém um componente rápido de sorção no Latossolo Roxo, em torno de duas horas, e um componente mais lento que se estabelece até 12 h. A matéria orgânica do solo foi o principal fator responsável pela sorção da atrazina (50% da atrazina adicionada) ao longo do tempo, enquanto os óxidos de ferro/alumínio e minerais de argila 1:1 não contribuíram, de forma significativa, para a sorção (5% da atrazina adicionada). Solos com baixo teor de matéria orgânica podem não reter atrazina em quantidades suficientes para evitar a contaminação subsuperficial, onde a molécula não pode ser mineralizada, trazendo riscos de contaminação do lençol freático.

Termos de indexação: biodegradação, adsorção, oxissolos, herbicida.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em fevereiro de 2000 e aprovado em setembro de 2000.

⁽²⁾ Professora da Fundação Educacional de Caratinga - FUNEC. Av. Moacyr de Mattos 49, CEP 35300-047 Caratinga (MG). Bolsista CNPq.

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa - UFV. CEP 36571-000 Viçosa (MG). Bolsista CNPq.

⁽⁴⁾ Engenheiro-Agrônomo, Departamento de Solos, UFV.

SUMMARY: *MINERALIZATION AND SORPTION OF ATRAZINE IN A DUSKY-RED LATOSOL UNDER CONVENTIONAL AND NO-TILLAGE SYSTEMS*

Atrazine, an herbicide of the s-triazine group, was used in laboratory experiments to determine its mineralization and sorption on samples of a Dusky-Red Latosol under conventional and no-tillage systems. Atrazine ring-labeled ^{14}C was added to the soil samples, with the $^{14}\text{CO}_2$ being produced and atrazine- ^{14}C soil extracts analyzed by liquid scintillation. The results showed very low mineralization rates of atrazine, which were correlated with the total carbon and nitrogen contents, as well as with soil humic fractions. Atrazine mineralization decreased with depth, whereas the soil under no-tillage system showed higher atrazine mineralization compared with the conventional system, due to higher amounts of organic matter in the former. On the other hand, the lag phase of the conventional system was shorter, indicating a greater adaptation of the microbial community to degrade atrazine in soils where application of this herbicide is a common pre-emergence practice. The addition of organic substrates resulted in increasing atrazine mineralization. It was also verified that atrazine had a short-term sorption component of two hours, followed by a slower component established up to 12 hours. The soil organic matter was the main factor controlling atrazine sorption (50% of added atrazine), whereas iron/aluminum oxides and 1:1 clay minerals had no significant contribution to the sorption process (about 5% of the added atrazine). Soils with low organic matter content are not able to absorb enough atrazine to avoid subsurface contamination, resulting in serious risks of watertable pollution.

Index terms: biodegradation, adsorption, Oxisols, herbicide.

INTRODUÇÃO

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é um herbicida pertencente ao grupo das s-triazinas. É um pó incolor com ponto de fusão de 176°C com solubilidade em água de 33 mg L⁻¹, sendo considerado como uma base fraca com pKa = 1,7 (Worthing & Hance, 1991). Sua utilização intensiva e baixa degradabilidade têm levado ao acúmulo desse composto no ambiente, contaminando águas de superfície e lençol freático (Ritter et al., 1994). A permanência deste composto no solo é variável, com valores de meia-vida entre 37 dias até 3-5 anos (Armstrong et al., 1967). Essa variabilidade deve-se às diversas condições e classes de solos estudados.

O processo de mineralização e a adsorção são os principais fatores que controlam o destino final da atrazina no solo. O estudo de sorção é de grande importância para a compreensão da retenção deste composto pelos colóides do solo, os quais influenciam o processo de lixiviação, volatilização e mineralização, sendo também fundamental nas definições de doses a serem utilizadas (Bailey & Whitte, 1970).

A degradação microbiana pode ser bastante expressiva para a inativação da atrazina como herbicida, mas seus metabólitos podem persistir por longo tempo no solo (Bollag & Liu, 1990; Aislabie & Lloyd-Jones, 1995). Quando a degradação é completa, levando à formação de CO₂, NH₃ e H₂O, o processo é chamado de mineralização.

A natureza dos colóides do solo determina as interações das moléculas dos pesticidas e as frações orgânicas e minerais do solo. Para o estabelecimento destas ligações em compostos não-iônicos (como a atrazina), segundo Green & Karikhoff (1990), são necessárias horas, até mesmo dias, e a matéria orgânica constitui o principal componente no processo de adsorção.

Para a maioria das aplicações práticas de adsorção em laboratório, convencionou-se o tempo de 24 h, tempo este considerado por muitos autores suficiente para obtenção do coeficiente de adsorção. Green & Karikhoff (1990) relatam que este equilíbrio pode não ser alcançado, quando se leva em consideração a adsorção nos locais internos dos colóides.

O tempo que um pesticida, sobretudo herbicida, leva para ser adsorvido pelos colóides do solo é importante para o manejo, devido ao efeito de fitotoxidez, lixiviação e escurrimto superficial desses produtos pela chuvas.

Os objetivos deste experimento foram: avaliar a mineralização da atrazina em Latossolo Roxo sob manejo convencional e plantio direto em diferentes profundidades, avaliar a cinética de adsorção de atrazina e verificar o tempo necessário para estabelecimento de equilíbrio na obtenção dos coeficientes de sorção para Latossolo Roxo, sob manejo convencional e plantio direto, com e sem matéria orgânica.

MATERIAL E MÉTODOS

Localização e coleta do solo

Amostras de um Latossolo Roxo foram coletadas no município de Guaira (SP), em duas condições de cultivo intensivo sob pivô central, uma com plantio convencional há mais de 30 anos (Fazenda Coqueiro) e outra com plantio direto há mais de 14 anos (Fazenda Lagoa-do-Fogão).

Para os experimentos de mineralização e adsorção, as amostras de solo foram coletadas em três profundidades (0-10, 30-40 e 70-80 cm), utilizando tubos de PVC introduzidos no perfil do solo. Após a coleta, as amostras foram armazenadas em refrigerador a 4°C para posterior utilização nos experimentos.

Caracterização química, física, mineralógica e micromorfológica dos solos

A análise textural foi realizada pelo método da pipeta, conforme EMBRAPA (1997). Para identificar os minerais presentes, a argila total foi analisada por difratometria de raios-X, em difratômetro com tubo de cobre e filtro de níquel, na faixa de 4° a 40° 2 θ .

As amostras de solo, terra fina seca ao ar (TFSA), foram submetidas às análises químicas de rotina. A densidade aparente foi obtida por meio do método do torrão parafinado. Todos os métodos da análise de rotina e densidade aparente encontram-se descritos em EMBRAPA (1997). O fracionamento das substâncias húmicas seguiu a técnica da solubilidade diferencial, utilizando os conceitos de frações húmicas, estabelecidas pela 'International Humic Substances Society', descritas por Hayes et al. (1989), e quantificadas juntamente com o carbono total pelo método de Yeomans & Bremner (1988). O nitrogênio foi quantificado pelo método Kjeldahl, conforme EMBRAPA (1997). Todas as análises de caracterização foram realizadas em triplicatas.

As seções finas dos solos estudados foram obtidas a partir de amostras indeformadas de 10 x 5 cm e impregnadas. A descrição das lâminas seguiu as recomendações de Fitzpatrick (1993), para estudos de microestrutura e porosidade.

Herbicida utilizado

Nos estudos de mineralização, foi utilizada a atrazina comercial-Ciba Agro, enquanto, nos experimentos de sorção, foi utilizada uma atrazina grau-analítico (98%). Em diluição, juntamente com a atrazina comercial ou pura, foi utilizada a Atrazina-¹⁴C marcada no anel de triazina (Ciba Agro, 3,5 MBq mmol⁻¹, 94% de pureza radioquímica). A atrazina-¹⁴C foi utilizada para aumentar a precisão e segurança nas análises da mineralização a ¹⁴CO₂, na determinação dos remanescentes das soluções de equilíbrio. A radioatividade foi analisada por meio da técnica de cintilação líquida descrita por Albuquerque (1995).

Mineralização de atrazina no solo

O aparato respirométrico, adaptado por Albuquerque (1994), foi utilizado nos estudos de mineralização de atrazina. Os tratamentos foram realizados em triplicatas, constituídos de 50 g de amostras de Latossolo Roxo (manejo convencional e plantio direto), nas profundidades de 0-10, 30-40 e 70-80 cm, acondicionados em frascos Erlenmeyers de 125 mL, que continham 10 μ g de atrazina comercial + atrazina-¹⁴C. O sistema foi alimentado por um fluxo de ar originado por uma bomba de aquário. Esse fluxo de ar passou por duas colunas com soda-lime (Sigma) para retirada do CO₂, e, a seguir, por um recipiente de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e, em outro frasco com água, para manutenção da umidade das amostras de solo próxima da capacidade de campo. O ¹⁴CO₂ liberado das amostras de solo, decorrente da mineralização da atrazina-¹⁴C, foi capturado em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Alíquotas de 1 mL da solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (armadilha do ¹⁴CO₂) foram coletadas de todos os tratamentos após 9, 16, 30, 41, 62, 100, 106, 119 e 127 dias de incubação do experimento e depositadas em frascos de cintilação líquida, nos quais 7 mL de coquetel cintilante (Sigma) foram adicionados para análise da radioatividade em Contador de Cintilação Líquida (Beckman, modelo LS6000IC).

Após 100 dias de incubação, diferentes substratos orgânicos foram adicionados nas amostras de solo para avaliar o seu efeito na mineralização de atrazina. Não houve possibilidade de se utilizarem dois tipos de substratos para os dois solos (convencional e plantio direto) em virtude do número de repetições. As amostras de solo sob plantio convencional (Faz. Coqueiro) receberam 1,5 g de composto orgânico e, sob plantio direto (Faz. Lagoa do Fogão), 1,5 g de amido solúvel.

Os teores de carbono total, juntamente com os teores de nitrogênio total do solo, foram comparados com a mineralização de atrazina aos 62 dias, utilizando correlações de Pearson. Os resultados de mineralização foram submetidos à análise de variância, utilizando o Sistema de Análise Estatística e Genética (SAEG 5.0) da Universidade Federal de Viçosa.

Cinética de adsorção de atrazina no solo

Foram utilizadas amostras de Latossolo Roxo com os seguintes tratamentos: solo integral (sol), solo com matéria orgânica removida (sols/mo), argila com matéria orgânica (argc/mo), argila com matéria orgânica removida (args/mo) e argila com óxido de ferro removido (args/fe). A fração argila foi obtida a partir do fracionamento textural dos solos, sendo separada com base no princípio da lei de Stokes. Para facilitar a dispersão da argila, foi utilizada água destilada com pH 10, ajustada com carbonato de sódio. Após o tempo de sedimentação adequado, a suspensão de argila foi sifonada para recipiente próprio. Este procedimento foi repetido várias vezes

até se obter material suficiente para o experimento. O pH da suspensão de argila foi abaixado para 4,0 com HCl, para provocar a floculação. Depois de removido o excesso de sobrenadante, a argila foi seca em estufa a 60°C, moída e homogeneizada em almofariz.

A eliminação da matéria orgânica foi feita com hipoclorito de sódio de acordo com método descrito por Anderson (1963) e a eliminação de óxido de ferro com ditionito-citrato (Mehra & Jackson, 1960). Nestes tratamentos, as amostras sofreram novo tratamento com hipoclorito de sódio para eliminação de citrato. As amostras que sofreram tratamento foram lavadas com água destilada e centrifugadas várias vezes para eliminação de excesso de sódio. Neste processo de lavagem, foram realizadas leituras deste elemento nas soluções de lavagem, com vistas em controlar sua concentração nas amostras. O pH de todas as amostras foi ajustado para 6,0, utilizando NaOH 0,01 e HCl 0,01 mol L⁻¹. Após este procedimento, as amostras foram secas em estufa a 60°C, trituradas em almofariz e colocadas em dessecador.

Parcelas com 2,5 cm³ dos materiais de solo foram acondicionadas em frascos Erlenmeyers de 50 mL, nos quais foram adicionados 7,5 mL de solução CaCl₂ 0,001 mol L⁻¹ que continha 5 mg de atrazina (grau analítico + atrazina-¹⁴C). Os tratamentos foram preparados em triplicatas. Alíquotas de 25 mL foram coletadas da solução dos tratamentos após 5, 10, 30, 120, 720 e 1.440 min de agitação em agitador horizontal. As soluções coletadas foram depositadas em tubos de cintilação líquida onde se acrescentaram 0,5 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ mais 7,5 mL de coquetel cintilante (Sigma). As amostras foram levadas ao contador de cintilação líquida (BECKMAN, modelo LS6000IC) do Departamento de Solos da UFV para análise da radiatividade. O experimento foi realizado em temperatura ambiente (18 ± 2°C).

Os cálculos de adsorção foram feitos a partir da diferença dos valores de radiatividade medidos em CPM (contagens por minuto) nas soluções sem solo (branco), antes de sua adição nas amostras e na solução de equilíbrio após os tempos de agitação. Estes valores foram transformados em % de atrazina adsorvida do total de atrazina adicionada inicialmente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos solos

Os resultados da caracterização física e mineralógica dos solos utilizados nos experimentos são apresentados no quadro 1; as características químicas, no quadro 2, e as características das frações orgânicas, no quadro 3. As duas amostras de Latossolo Roxo (manejo convencional e plantio direto) não diferiram quanto às características físicas e mineralógicas. Por serem solos de manejo diferenciado, algumas diferenças químicas foram observadas. A principal diferença foi a maior capacidade de troca de cátions (CTC) total e efetiva no solo sob plantio direto (Quadro 2), pois este sistema leva ao aumento do teor de carbono orgânico do solo (Sidiras et al., 1982) inclusive em Latossolo Roxo (Hernani et al., 1999), sendo a fração orgânica a grande responsável pela CTC. O nitrogênio total no solo sob plantio direto também foi maior.

O aumento da matéria orgânica em solos beneficia a estruturação do solo, aumentando a porosidade e permeabilidade, pela presença de maior conexão entre os macroporos. Com base na microestrutura descrita nas seções finas dos solos estudados (Figura 1), o manejo de plantio direto resultou em maior soldagem

Quadro 1. Características físicas e mineralógicas das amostras de Latossolo Roxo utilizadas nos experimentos de mineralização e adsorção

Profundidade	Areia	Silte	Argila	Classe textural	Mineralogia da argila ⁽¹⁾
cm	————— dag kg ⁻¹ —————				
	Plantio convencional				
0-10	38	17	45	Argila	Gb > Hm > Gt > Ct
30-40	30	10	60	Muito argilosa	Gb > Hm > Gt > Ct
70-80	28	02	70	Muito argilosa	Gb > Hm > Gt > Ct
	Plantio direto				
0-10	30	24	46	Argila	Gb > Hm > Gt > Ct
30-40	27	12	61	Muito argilosa	Gb > Hm > Gt > Ct
70-80	21	09	70	Muito argilosa	Gb > Hm > Gt > Ct

⁽¹⁾ Gb: gibbsita; Hm: hematita; Gt: goethita; Ct: caulinita.

Quadro 2. Características químicas das amostras de Latossolo Roxo utilizadas nos experimentos de mineralização e adsorção

Profundidade	pH	P	K	Ca	Mg	Al	H + Al	CTC _{efet.}	CTC _{total.}
cm		— mg dm ⁻³ —			— cmol _c dm ⁻³ —				
Plantio convencional									
0-10	6,9	73,0	134	5,7	0,7	0,0	0,6	6,7	7,3
30-40	6,3	3,0	134	3,0	0,6	0,0	2,4	3,9	6,3
70-80	6,2	1,5	86	2,9	0,3	0,0	2,1	3,4	5,5
Plantio direto									
0-10	5,9	28,0	238	5,3	1,4	0,0	3,9	7,4	11,3
30-40	6,0	4,6	179	4,7	0,4	0,0	3,6	5,6	9,2
70-80	6,3	0,8	129	2,7	0,6	0,0	1,5	3,6	5,1

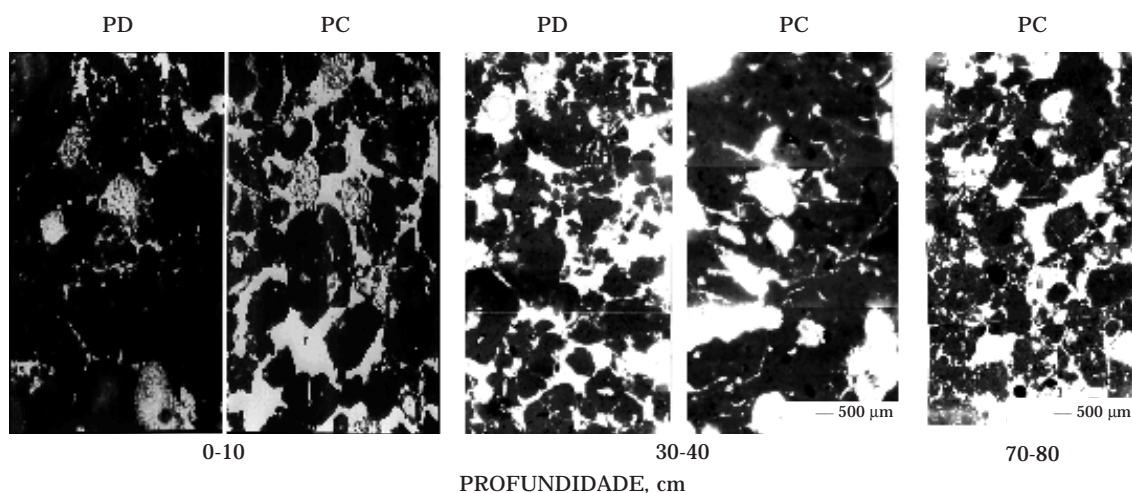
Quadro 3. Características das frações orgânicas carbono e nitrogênio total das amostras de Latossolo Roxo estudadas nos experimentos de mineralização e adsorção

Profundidade	Húmico	Fúlvico	Humina	C total	N-total
cm	— dag kg ⁻¹ —				
Plantio convencional					
0-10	0,19	0,30	1,04	1,83	0,12
30-40	0,13	0,26	0,47	0,82	0,06
70-80	0,04	0,19	0,36	0,65	0,05
Plantio direto					
0-10	0,56	0,64	1,12	2,4	0,21
30-40	0,31	0,44	0,76	1,48	0,13
70-80	0,067	0,23	0,47	0,85	0,07

dos microagregados na superfície (0-10 cm) e melhor estruturação em subsuperfície, em relação ao manejo convencional. Nas seções-finas, notou-se a coalescência de agregados entre 30 e 40 cm no manejo convencional, resultante do pé-de-grade, comum em Latossolo Roxo cultivado. Esta aparente inversão na formação de camadas adensadas pode provocar fluxos hídricos diferenciados entre os sistemas (Curmi et al., 1994), com efeito sobre a dinâmica do herbicida.

Mineralização de atrazina no solo

A mineralização de atrazina foi maior no Latossolo Roxo sob plantio direto (Figura 2) em relação ao Latossolo Roxo sob plantio convencional (Figura 3) nas três profundidades estudadas. A curva de

**Figura 1. Seções finas de um Latossolo Roxo em diferentes profundidades (plantio direto PD e plantio convencional PC).**

mineralização de atrazina mostrou-se semelhante à curva de crescimento de população microbiana. Observou-se uma fase inicial (fase *lag*) de ausência de mineralização, fase que pode ser devida à adaptação microbiana para produção de enzimas responsáveis pela quebra da molécula. Logo após, ocorreu o aumento da mineralização de atrazina que reflete o crescimento exponencial da população microbiana (fase exponencial). Após a fase exponencial, observou-se um declínio da mineralização com tendência da curva de se tornar constante, ou seja, com mineralização nula.

A adição de substratos orgânicos após 100 dias de incubação (Figuras 2b e 3b) aumentou a taxa de mineralização de atrazina, apresentando novamente uma fase exponencial com tendência no final do tempo de incubação a uma fase estacionária. É possível que a adição destes substratos tenha ativado a população microbiana por causa da introdução de nutrientes para os microrganismos, além de aumentar a mineralização de atrazina em maior profundidade em relação à superfície. Isso pode ser devido ao maior crescimento da população microbiana mais adaptada em mineralizar a atrazina sem que haja maior competição entre as espécies microbianas. Resultado semelhante foi encontrado por Goring & Hamaker (1972), ao observarem que o enriquecimento do solo com glicose provocou uma aceleração na velocidade de degradação de atrazina.

Observando o comportamento de mineralização em ambos os solos, verificou-se que a fase *lag* do LR sob plantio direto foi mais longa que a fase *lag* do solo sob plantio convencional. Este fato evidencia uma maior adaptação dos microrganismos em mineralizar atrazina no solo sob manejo convencional, talvez por ser a atrazina aplicada mais freqüentemente em solos sob manejo convencional que em solos sob plantio direto. A atrazina, um herbicida pré-emergente, revelou maior eficiência quando aplicada diretamente sobre o solo mecanizado (Rodrigues & Almeida, 1995).

Segundo Albuquerque (1995), a taxa de mineralização de atrazina foi duas vezes maior, e sem presença da fase *lag*, no solo onde este herbicida foi previamente aplicado, comparada à do mesmo solo não cultivado por 15 anos, dada a necessidade de a população adaptar-se à atrazina, o que reforça a presente constatação.

O fato de a fase *lag* do plantio convencional ser menor que a do plantio direto pode estar associado à maior disponibilidade de carbono no plantio direto, levando os microrganismos a decompor atrazina somente após terem esgotado as fontes de carbono lábeis presentes.

Nas figuras 2 e 3, observa-se que a taxa de mineralização de atrazina decaiu com a profundidade do solo. A mineralização correlacionou-se significativamente com o teor de matéria orgânica do solo, com o teor de nitrogênio e com as frações ácido húmico, fúlvico e humina (Quadro 4). A diferença entre as profundidades e entre os solos (plantio direto e convencional) deveu-se ao teor de matéria orgânica. O plantio direto, por ter maior teor de carbono orgânico tanto na superfície quanto na subsuperfície (Quadro 3), conferiu maior atividade microbiana e, conseqüentemente, maior mineralização de atrazina. Hirata & Ruegg (1985), estudando a mineralização do carbaril em diferentes solos, encontraram maior taxa de mineralização nos solos com maior teor de matéria orgânica. Esses autores atribuíram esta maior taxa de mineralização ao fato de o solo com maior teor de matéria orgânica permitir maior população microbiana.

Nos resultados de mineralização de atrazina em ambos os sistemas de manejo, verificou-se uma baixa taxa de mineralização de atrazina em relação ao total de atrazina adicionada de acordo com a profundidade. Resultados semelhantes foram obtidos por Johnson & Fuhrmann (1993) que, estudando atrazina e metolachlor em profundidade, concluíram ser o potencial de mineralização de atrazina em

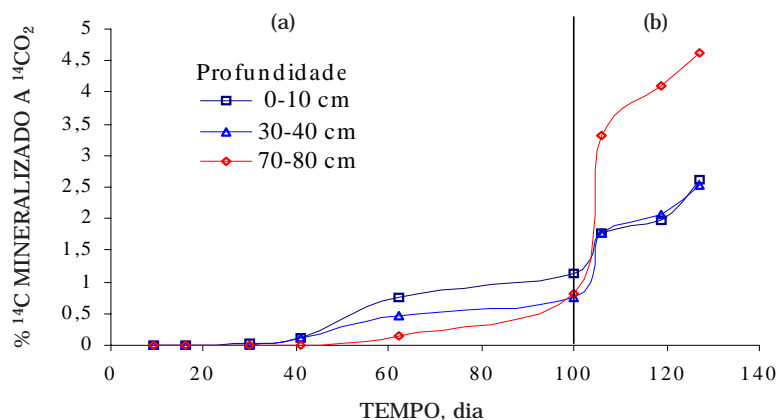


Figura 2. Mineralização de atrazina em amostras de Latossolo Roxo sob sistema plantio direto. (a) período de incubação sem adição de amido e (b) período com adição de amido.

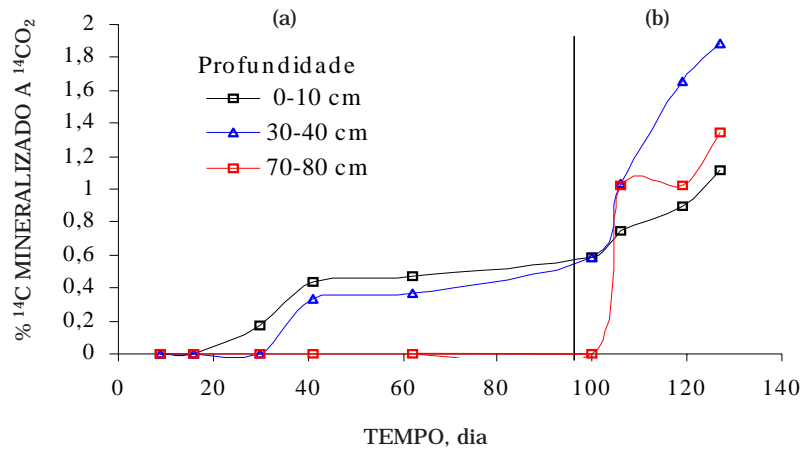


Figura 3. Mineralização de atrazina em amostras de Latossolo Roxo sob sistema de cultivo convencional. (a) período de incubação sem adição de composto orgânico e (b) período com adição de composto orgânico.

Quadro 4. Correlação entre os componentes orgânicos do Latossolo Roxo com a mineralização de atrazina - ^{14}C medida aos 62 dias de incubação

Componente do solo	Equação ajustada	r
Carbono total	$\hat{Y} = -0,1081 + 0,3557^{**}x$	0,91
Nitrogênio total	$\hat{Y} = -0,0597 + 4,0129^{**}x$	0,91
Fração ácido húmico	$\hat{Y} = -0,0942 + 1,2643^{**}x$	0,92
Fração ácido fúlvico	$\hat{Y} = -0,1176 + 1,4153^{*}x$	0,89
Fração humina	$\hat{Y} = -0,1522 + 0,7382^{*}x$	0,89

******, ***** Significativos a 1 e 5%, respectivamente.

profundidade muito baixa, principalmente no subsolo. Albuquerque (1995) atribuiu essa baixa ou nula mineralização em profundidade à ausência ou ao pequeno número de microrganismos responsáveis pela mineralização de atrazina nesse ambiente.

Acredita-se que a baixa mineralização de atrazina esteja associada à grande estabilidade química e biológica do herbicida, conforme demonstram inúmeros trabalhos em países de clima temperado (Koskinen & Clay, 1997; Clark et al., 1999). A atividade microbiana mais elevada em áreas tropicais talvez não seja tão efetiva no caso da atrazina, trazendo preocupação com o comportamento e o destino do herbicida em condições brasileiras.

Cinética de adsorção de atrazina no solo

As figuras 4, 5 e 6 mostram a adsorção de atrazina ao longo do tempo em materiais de LR. As curvas A e B da figura 4 mostram a adsorção de atrazina para os tratamentos com matéria orgânica. Nessas curvas,

verifica-se uma rápida adsorção inicial, aproximadamente 35% do total adicionado após 2 h, ocorrendo baixo incremento na adsorção, atingindo um platô logo após esse tempo.

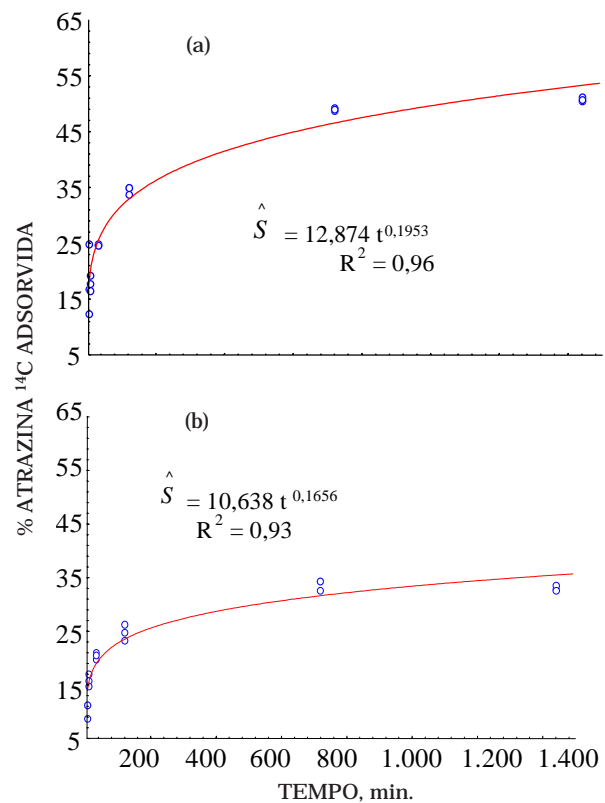


Figura 4. Percentagem de atrazina- ^{14}C adsorvida do total adicionado em amostras de LR. Solo (a) e argila com matéria orgânica (b).

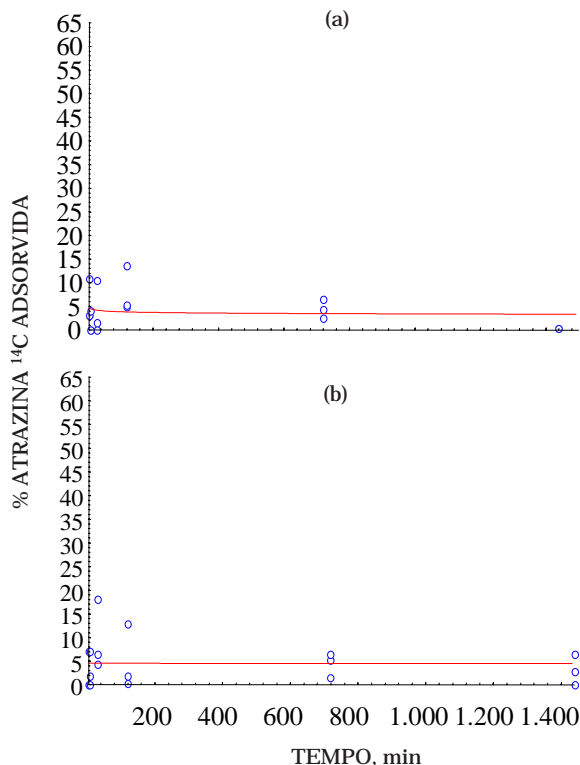


Figura 5. Percentagem de atrazina-¹⁴C adsorvida do total adicionado em materiais de Latossolo Roxo. Solo com matéria orgânica removida (a) e argila com matéria orgânica removida (b).

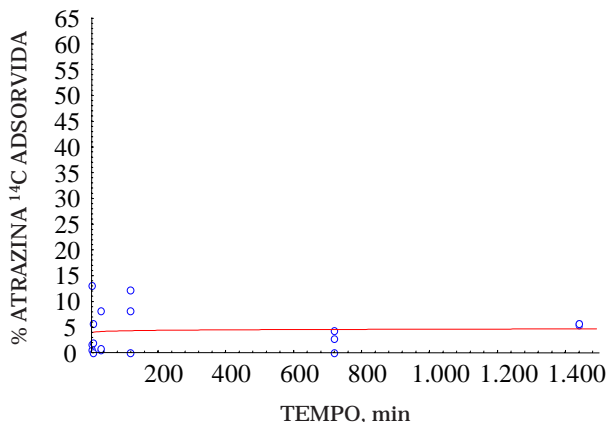


Figura 6. Percentagem de atrazina-¹⁴C adsorvida do total adicionado em materiais de Latossolo Roxo com matéria orgânica e óxidos de ferro removidos.

Green & Karickhoff (1990) concluíram que o processo de adsorção ao longo do tempo apresenta um componente rápido e outro mais lento, conforme o movimento do soluto para pontos de adsorção menos acessíveis dos colóides do solo. Khan (1973), estudando a cinética de adsorção do herbicida 2,4-D pela fração

ácido húmico, encontrou resultados semelhantes. Esse autor atribuiu a adsorção inicial à interação das moléculas do herbicida sobre a superfície do colóide. Após um período de tempo, o processo tornou-se mais lento, graças à difusão do composto para o interior das partículas da fração ácido húmico.

Os resultados dos tratamentos sem matéria orgânica podem ser observados nas figuras 5 e 6. Uma pequena adsorção inicial (5%) foi observada, não tendo sido verificado incremento de adsorção ao longo do tempo. Este fato indica que, nos materiais sem matéria orgânica, as possíveis ligações entre a atrazina e a fração mineral são instantâneas e de superfície, provavelmente atribuídas a forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio, conforme relatos de Laird et al. (1994) e Celis et al. (1997). Percebeu-se baixo teor de atrazina adsorvida quando a adsorção foi realizada em meio aquoso, onde as moléculas de água competiam com os herbicidas pelos mesmos locais de adsorção (Deuber, 1992; Laird et al., 1994).

No quadro 5, pelo contraste 1, verificou-se efeito significativo da matéria orgânica na adsorção de atrazina; pelo contraste 2, não foi verificada diferença significativa de adsorção entre os tratamentos que continham óxidos de ferro e o desferrificado, demonstrando que, nas condições em que foram realizados os experimentos, os óxidos de ferro e alumínio, juntamente com a caulinita, não tiveram capacidade de adsorver atrazina. Pelo contraste 3, confrontando os tratamentos argila sem matéria orgânica e solo sem matéria orgânica, verificou-se que não houve diferença significativa entre estes tratamentos. O solo integral continha 45% de argila (Quadro 1), sendo as demais frações grosseiras (silte e areia) de menor superfície específica. Percebeu-se que

Quadro 5. Valores dos contrastes das médias, em percentagem adsorvida do total adicionado de atrazina-¹⁴C, dos tempos de adsorção correspondente a 12 e 24 horas

Contraste	Adsorção relativa
	%
C ₁ : (sol + argc/mo) - (sols/mo + args/mo)	38,8**
C ₂ : (args/Fe) - (args/mo)	0,62 ^{ns}
C ₃ : (args/mo) - (sols/mo)	0,26 ^{ns}
C ₄ : (sol) - (sols/ag)	0,38 ^{ns}
C ₅ : (sol) - (argc/mo)	14,95**
C.V. (%)	9,7

** e ^{ns}: Significativo a 1% e não-significativo.

sol = solo integral; sols/mo = solo sem matéria orgânica; args/mo = argila sem matéria orgânica; argc/mo = argila com matéria orgânica; args/Fe = argila sem óxidos de ferro; sols/ag = solo integral sem agitação.

as frações silte e areia do solo não adsorviam atrazina, bem como a baixa correlação de adsorção de atrazina com a superfície específica da fração mineral desse solo. As implicações da contaminação de atrazina nas águas subsuperficiais em condições brasileiras merecem atenção pelo possível efeito carcinogênico, reportado recentemente (Birardar & Rayburn, 1995).

O tratamento argila com matéria orgânica adsorveu significativamente menos atrazina (35%) que o solo integral (50%) (contraste 5). Este fato foi devido à perda de material orgânico, principalmente ácido húmico e fúlvico, no processo alcalino de separação da fração argila. As ligações envolvidas entre a atrazina e a matéria orgânica devem-se tanto a pontes de hidrogênio (Hayes, 1970) quanto a ligações hidrofóbicas (Hance, 1969; Wang et al., 1991, Martin-Neto et al., 1994; Sposito et al., 1996).

CONCLUSÕES

1. A taxa de mineralização de atrazina a CO₂ foi muito baixa, apresentando correlações significativas com os teores de carbono, nitrogênio total e frações húmicas.

2. A mineralização de atrazina diminuiu em profundidade no Latossolo Roxo. O plantio direto mostrou maior mineralização de atrazina em virtude dos maiores teores de carbono. Em contrapartida, a fase *lag* do plantio convencional foi mais curta, evidenciando maior adaptação microbiana nos solos onde o herbicida foi mais intensamente utilizado.

3. A adição de substratos orgânicos aumentou o processo de mineralização de atrazina no solo.

4. A atrazina contém um componente rápido de adsorção, em torno de 2 h, e um componente mais lento que se estabelece até 12 h, no solo.

5. A matéria orgânica foi a principal responsável pela adsorção da atrazina ao longo do tempo, enquanto os óxidos de ferro e minerais de argila 1:1 não contribuíram para a adsorção.

6. Solos agrícolas oxidicos, com baixo teor de matéria orgânica, não adsorvem atrazina em quantidades suficientes para evitar a contaminação subsuperficial, onde a molécula não pode ser mineralizada, trazendo riscos à saúde pública pela contaminação do lençol freático.

LITERATURA CITADA

- ALBUQUERQUE, M.A. Degradation of atrazine in soil and subsurface. Reading, University of Reading, 1995, 164p. (Tese de Doutorado)
- ANDERSON, J.U. An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. *Clays Clays Miner.*, 10:330-388, 1963.
- ARMSTRONG, D.E.; CHESTERS, G. & HARRIS, R.F. Atrazine hydrolysis in soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31:61-66, 1967.
- BAILEY, G.W. & WHITE, J.L. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticide in soil. *Res. Rev.*, 32:29-92, 1970.
- BIRARDAR, D.P. & RAYBURN, A.L. Chromosomal damage induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water supplies. *J. Environ. Qual.*, 24:1222-1225, 1995.
- BOLLAG, J.M. & LIU, S.Y. Biological transformation processes of herbicides. In: CHENG, H.H., ed. *Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modelling*. Madison, Soil Science Society of America, 1990, p.169-203.
- CELIS, R.; CORNEJO, J.; HERMOSÍN, M.C. & KOSKINEN, W.C. Sorption-desorption of atrazine and simazine by soil model colloidal components. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61:436-443, 1997.
- CLARK, G.M.; GOOLSBY, D.A. & BATTAGLIN, W.A. Seasonal and annual load of herbicides from the Mississippi River to the Gulf of Mexico. *Environ. Sci. Technol.*, 33:981-986, 1999.
- CURMI, P.; KERTZMAN, F.F. & QUEIROZ NETO, J.P. Degradation of structure and hydraulic properties in an Oxisol under cultivation (Brazil). In: RINGROASE-VOASE, A.J. & HUMPHREYS, G.S., eds. *Soil micromorphology: studies in management and genesis*. Amsterdam, Elsevier, 1994. p.569-581.
- DEUBER, R. Métodos de controle de plantas daninhas. In: *Ciências das plantas daninhas*. Jaboticabal, Universidade Estadual Paulista, 1992. p.48-109.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análises de solos. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- FITZPATRICK, E.A.E.W. *Soil microscopy and micromorphology*. Chichester, John Wiley, 1993. 304p.
- GORING, C.A.I. & HAMAKER, J.W. *Organic chemicals in the environment*. New York, M. Dekker, 1972. 440p.
- GREEN, R.E. & KARICKHOFF, S.W. Sorption estimates for modelling. In: CHENG, H.H., ed. *Pesticides in the soil environment*. Madison, Soil Science Society of America, 1990. p.169-203.
- HANCE, R.J. Influence of pH, exchangeable cation and presence of organic matter on the adsorption of some herbicides by montmorillonite. *J. Soil Sci.*, 49:357-364, 1969.
- HAYES, M.H.B. Adsorption of atrazine herbicides on soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry. *Residue Rev.*, 31:131-174, 1970.
- AISSLABIE, J. & LLOYD-JONES, G. A review of bacterial degradation of pesticides. *Aust. J. Soil Res.*, 33:925-42, 1995.

- HAYES, M.H.B.; MACCARTHY, P. & MALCOLM, R.L. The search for structure: setting the scene. In: HAYES, M.H.B., ed. Humic substances II: In search of structure. Chichester, John Wiley, 1989. 764p.
- HERNANI, L.C.; KURIHARA, C.H. & SILVA, W.M. Sistemas de manejo de solo e perdas de nutrientes e matéria orgânica por erosão. R. Bras. Ci. Solo, 23:145-154, 1999.
- HIRATA, R. & RUEGG, E.F. Degradação do carbaril-¹⁴C em solos modificados por oxidação da matéria orgânica e adição de glicose. Pesq. Agropec. Bras., 20:621-629, 1995.
- JOHNSON, R.M. & FUHRMANN, J.J. Degradation of atrazine and metilachlor in subsoils from an Atlantic Coastal Plain Watershed. Madison, Soil Science Society of America, 1993. p.27-31. (Special Publication, 32)
- KHAN, S.U. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of 2,4-D and picloran on humic acid. Can. J. Soil Sci., 55:429-434, 1973.
- KOSBINEN, W.C. & CLAY, S.A. Factors affecting atrazine fate in north central U.S. Rev. Environ. Contam. Toxicol., 151:117-165, 1997.
- LAIRD, D.A.; YEN, P.Y.; KOSKINEN, W.C.; STEINHEIMER, T.R. & DOWDY, R.H. Sorption of atrazine on soil clay components. Environ. Sci. Technol., 28:1054-1061, 1994.
- MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, E.N. & SPOSITO, G.L. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: A spectroscopic study. Environ. Sci., 28:1867-1873, 1994.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soil and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Clays Clays Miner., 7:317-327, 1960.
- RITTER, W.F.; SCARBOROUGH, R.W. & CHIRNSIDE, E.A.E.M. Contamination of groundwater by triazine, metolachlor and alachlor. J. Contam. Hidrol., 15:73-92, 1994.
- RODRIGUES, B.N. & ALMEIDA, F.S. Guia de herbicidas. 3.ed. Londrina, edição dos autores. 1995, 675p.
- SIDIRAS, N.; HENKLAIN, J.C. & DERPSCH, R. Comparison of three different tillage systems with respect to aggregate stability, the soil and water conservation and the yields of soybean and wheat on an Oxisol. In: INTERNATIONAL SOIL TILLAGE RESEARCH ORGANIZATION CONFERENCE 9., Ojisek, 1982. Anais. Ojisek, ISTRO, 1982. p.537-544.
- SPOSITO, G.L. & MARTIN NETO, A.Y. Atrazine complexation by soil humic acids. J. Environ. Qual., 25:1203-1209, 1996.
- WANG, Z.-D.; GAMBLE, D.S. & LANGFORD, C.H. Interaction of atrazine with Laurentian humic acid. Anal. Chim. Acta., 244:135-143, 1991.
- WORTHING, C.R. & HANCE, R.J. The pesticide manual. Surrey, Br. Crop Protection Council, UK. 1991. 350p.
- YOEMANS, J.C. & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. Comm. Soil Sci. Plant Anal., 19:1467-1476, 1988.