

GESTÃO E CONTROLE AMBIENTAL

DESLOCAMENTO MISCÍVEL DE SULFONA DE ALDICARBE EM COLUNAS DE SOLO¹

Marcus Metri Corrêa², Luiz Antônio Lima³, Mauro Aparecido Martinez⁴,
Renê Luiz de Oliveira Rigitano³ & Sílvio Cesar Sampaio²

RESUMO

Com o intuito de se avaliar o deslocamento miscível do inseticida sulfona de aldicarbe e obter os parâmetros da equação do modelo dispersivo-convectivo que descreve a mobilidade de pesticidas, colunas de solo foram confeccionadas com amostras de solo deformado, das principais regiões produtoras de batata de Minas Gerais. Os ensaios basearam-se no movimento de soluções aquosas do produto, em condições de solo saturado e regime permanente, nas faixas de concentração recomendadas pelo fabricante e os resíduos observados nos efluentes, analisados por cromatografia gasosa, permitiram verificar a eficiência do modelo dispersivo-convectivo em descrever a mobilidade do produto no solo, além de constatar a baixa sorção deste composto, o qual apresentou fatores de retardamento próximo a 1,0 e curvas de eluição com elevada inclinação. Foi possível verificar-se correlação direta entre o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e a velocidade da solução do solo.

Palavras-chave: pesticida, translocação, modelo dispersivo-convectivo, aldicarbe

MISCIBLE DISPLACEMENT OF THE ALDICARB SULFONE IN SOIL COLUMNS

ABSTRACT

In order to evaluate the movement of the aldicarb sulfone insecticide in soil and to obtain the parameters for the equation of the dispersive-convective model, which describes pesticide mobility, soil columns were prepared with disturbed soil samples from the principal potato growing regions in the state of Minas Gerais, Brazil. The experiment was based on movement of solutions, under steady-state conditions, for the concentration range recommended by the manufacturer. The effluents of the soil columns were analyzed by gas chromatography techniques. The dispersive-convective equation model was efficient to describe the mobility of the product in the soil. The sorption of the aldicarb sulfone by soil was low, which resulted in retardation factors close to 1.0 and high slopes of breakthrough curves. It was also possible to verify the direct correlation between the hydrodynamic dispersion coefficient and the mean pore-water velocity.

Key words: pesticide, translocation, dispersive-convective model, aldicarb

¹ Trabalho extraído da dissertação de Mestrado do primeiro autor

² Doutorando da Universidade Federal de Viçosa, CEP 36571 - 000, Viçosa, MG, Fone: (031) 899 2715

³ Professor Adjunto, Ph.D., Universidade Federal de Lavras, CEP 37200 - 000, Lavras, MG, Fone: (035) 829 1384

⁴ Professor Titular, Ph.D., Universidade Federal de Viçosa, CEP 36571 - 000, Viçosa, MG, Fone: (035) 899 1910

INTRODUÇÃO

Dentre os poluentes aplicados na agricultura moderna, em quantidades expressivas, encontram-se os pesticidas ou defensivos agrícolas. Embora benéficos para a proteção de plantas contra doenças e pragas, o transporte desses produtos através da água, em regiões não exploradas pelo sistema radicular, não somente os tornam indisponíveis às plantas mas, também, pode alterar drasticamente a qualidade da água dos aquíferos subterrâneos, os quais são bastante explorados pelo homem, uma vez que se constituem em importantes fontes de água limpa para a humanidade.

No Brasil faltam, infelizmente, dados que indiquem o grau de poluição das águas subterrâneas provocado pelos pesticidas; no entanto, o inseticida, o acaricida e o nematocida sistêmico aldicarbe e seus produtos de oxidação, sulfóxido e sulfona de aldicarbe, têm sido detectados em fontes de abastecimento de água localizadas próximo a cultivos de batata (Rigitano & Gouveia, 1995). Atenção especial deve ser creditada a esses produtos de oxidação que, além de apresentarem propriedades pesticidas, são tóxicos ao homem e são rapidamente lixiviados no solo, sendo as formas predominantes após algumas semanas da aplicação do produto comercial (Bowman, 1988; LI et al., 1988; Hornsby et al., 1990).

Publicações sobre o poder poluente dos pesticidas ao meio ambiente e subsequente efeito sobre as plantas, animais e seres humanos, despertam o interesse público. Nos últimos anos, com a atenção pública voltada para os riscos de contaminação dos recursos hídricos, vários modelos teóricos foram desenvolvidos para se avaliar o destino dos pesticidas no solo, sendo o sucesso desses modelos dependente, em grande parte, da facilidade em se quantificar os parâmetros de transporte envolvidos em sua constituição. Dentre os modelos utilizados na literatura técnico-científica, o modelo dispersivo-convectivo tem demonstrado eficiência para prever o comportamento de poluentes no solo. Nascimento Filho et al. (1979), Jardine et al. (1988), Jacobsen et al. (1992) e Tsuboyama et al. (1994) realizando experimentos de campo e laboratório, obtiveram excelentes ajustes entre os dados experimentais com os valores simulados pelo modelo.

A equação diferencial geral do modelo, para o caso de escoamento na vertical e solo saturado apresenta, como principais parâmetros, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e, no caso de interação do produto com a fase sólida do solo, o fator de retardamento (van Genuchten & Wierenga, 1976).

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

onde "C" é a concentração do pesticida na fase líquida do solo ($M L^{-3}$), "D" é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica ($L^2 T^{-1}$), "x" a distância percorrida pelo produto (L), "t" o tempo (T), "v" a velocidade da solução do poro ($L T^{-1}$) e "R" o fator de retardamento (adimensional) determinado por:

$$R = 1 + \frac{\rho_g K_d}{\theta} \quad (2)$$

onde: "q" é a umidade volumétrica do solo ($L^3 L^{-3}$), " ρ_g " é a densidade global do solo ($M L^{-3}$) e " K_d " é o coeficiente de

partição do produto entre as fases líquida e sólida do solo. De posse dos parâmetros do modelo dispersivo-convectivo é possível conhecer-se a capacidade de movimentação dos poluentes no solo, o que permite concluir sobre a disponibilidade dos compostos para o sistema radicular das plantas e avaliar o seu potencial de contaminação.

O presente trabalho teve por objetivo: obter o fator de retardamento do defensivo sulfona de aldicarbe em solos representativos dos municípios de Conselheiro Lafaiete, Maria da Fé e Bueno Brandão, principais regiões produtoras de batata em Minas Gerais, estimar o coeficiente de dispersão hidrodinâmica do produto nos solos dos três municípios e, também, determinar as propriedades do solo de maior relação com a retenção e mobilidade do produto no solo.

MATERIAL E MÉTODOS

Como procedimento experimental para a obtenção dos parâmetros da equação de transporte, colunas de solo foram formadas, em tubo de aço inox com 0,075 m de diâmetro e 0,4 m de comprimento, com amostras de solo deformado das principais regiões produtoras de batata em Minas Gerais: Conselheiro Lafaiete (CL), Maria da Fé (MFE) e Bueno Brandão (BB). No Município de Maria da Fé, fez-se necessário, também, a coleta de amostras de solos das várzeas (MFV) objetivando proporcionar maior representatividade das características edáficas da região. Em cada região, as amostras de solo foram coletadas em um só local onde, após a abertura de trincheira e eliminação de vegetação superficial, foi retirado o material pertencente aos primeiros 0,4 m do perfil do solo.

O preenchimento do solo nas 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 era compactada por leve pressão com um disco de madeira de diâmetro pouco inferior ao diâmetro interno do cilindro.

Objetivando-se expulsar o ar contido nos microporos do solo, o umedecimento das colunas de solo foi promovido por capilaridade, a partir da base de cada coluna, com solução de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 e lâmina externa igual a 0,25 m. Optou-se pela utilização da solução de CaCl_2 em lugar de água, para evitar uma eventual desestabilização estrutural do solo, ocasionada pela dispersão das argilas, caso fosse empregada água destilada.

As colunas de solo foram, então, transportadas para o sistema de percolação de solutos (Fig. 1) obtendo-se a saturação do solo por meio da passagem, pelo topo, da solução de CaCl_2 na mesma concentração. Durante o teste foi mantida uma carga hidráulica de aproximadamente 1,0 cm em todas as colunas. O sistema de percolação de solutos foi montado, basicamente, por suportes de madeira, aos quais foram fixadas e apoiadas, para cada tipo de solo, 3 colunas de solo e 6 garrafas de Mariotte, perfazendo um ensaio com 12 colunas de solo. Em cada coluna de solo utilizou-se um funil adaptado, cujo objetivo foi o de evitar a coleta do fluxo proveniente de possíveis canais preferenciais junto às paredes do tubo.

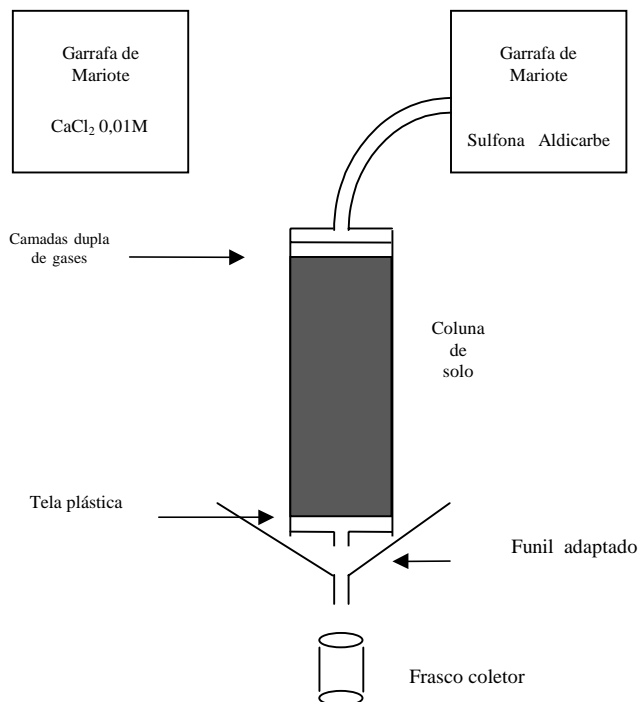


Figura 1. Visão esquemática do sistema montado para o estudo da mobilidade de sulfona de aldicarbe em colunas de solo

Após o período de saturação verificou-se, em cada unidade experimental, se o fluxo estava em condição de regime permanente. Comprovada a condição de fluxo constante, suspendeu-se a alimentação das colunas e esperou-se que a lâmina da solução aquosa de CaCl_2 , sobreposta à coluna de solo, infiltrasse completamente, para que, instantaneamente, fosse iniciada a aplicação da solução aquosa contendo sulfona de aldicarbe. A Tabela 1 apresenta as concentrações de sulfona de aldicarbe aplicadas nos ensaios de lixiviação e as características físico-hídricas dos solos, após serem acondicionados nas colunas.

Tabela 1. características físico-hídricas dos solos após serem acondicionados nas colunas e concentrações de sulfona de aldicarbe inicialmente aplicada nos ensaios de lixiviação

Parâmetros do Solo	Procedência *			
	BB	CL	MFE	MFV
Granulometria				
Areia (g kg^{-1})	560,0	440,0	430,0	390,0
Limo (g kg^{-1})	210,0	210,0	160,0	460,0
Argila (g kg^{-1})	230,0	350,0	410,0	150,0
Classe Textural**	FAA	Franco	Franco	AA
Matéria Orgânica (g kg^{-1})	20,1	40,1	20,1	130,2
pH em água	5,4	5,0	5,0	5,4
C.T.C. ($\text{cmol}_c \text{ m}^{-3}$)	7,8	12,7	6,8	21,0
Dens. Global, ρ_g (kg dm^{-3})	1,11	0,96	1,16	0,94
Umidade Vol., θ ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$)	0,5879	0,6519	0,5680	0,5987
Massa do solo, M_s (kg)	1,771	1,544	1,883	1,527
Volume de Poros, V_p (dm^3)	0,9394	1,0442	0,9239	0,9739
Velocidade Real, v (m h^{-1})	0,5022	0,6273	0,0222	0,0807
Fluxo, q ($\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	0,2952	0,4089	0,0126	0,0483
Conc. Aplicada, C_0 ($\mu \text{ ml}^{-1}$)	12,72	10,98	9,53	9,40

* BB – Bueno Brandão; CL – Conselheiro Lafaiete; MFE – Maria da Fé (encosta) e MFV – Maria da Fé (várzea)
** FAA – Franco Argiloso Arenoso; AA – Argila Arenosa

A partir desse instante, os efluentes foram coletados seqüencialmente, em volumes de 20 mL, em frascos com numeração seqüenciada, os quais foram acondicionados em congelador para posterior extração do metabólito e quantificação por cromatografia a gás. O método analítico utilizado foi desenvolvido pela Union Carbide Corporation (1985). As amostras foram submetidas à extração do composto, usando-se acetato de etila como solvente extrator; após concentração do solvente em rotavapor, o extrato foi submetido a análise em cromatógrafo a gás, equipado com detector fotométrico de chama operando com filtro para enxofre; por fim, utilizou-se uma coluna de vidro, com 2,0 m de comprimento e 2,0 mm de diâmetro interno, preenchida com 5% de SP-1000 em chromosorb WHP 80 - 100 mesh. A eficiência do método analítico foi $90 \pm 2\%$ e os resultados devidamente corrigidos.

De posse dos valores de concentração de sulfona de aldicarbe e com o auxílio do programa CXTFIT, desenvolvido por Parker & van Genuchten (1984) que fornece, pelo método dos mínimos quadrados, a solução analítica da equação de transporte, foram construídas curvas de eluição do produto, relacionando-se a concentração relativa C/C_0 e o volume de poros da coluna.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 representa, as curvas de eluição que proporcionaram os melhores ajustes em cada solo apresentando, ainda, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D), o fator de retardamento (R) e o fluxo determinado experimentalmente nos ensaios de lixiviação. O intervalo de confiança a nível de 95% para “D” e “R”, pode ser observado na Tabela 2. Os valores de fluxo observados nos solos BB e CL, os quais foram sensivelmente superiores aos solos MFE e MFV, podem ser creditados ao processo de formação das colunas de solo e à granulometria do material solo.

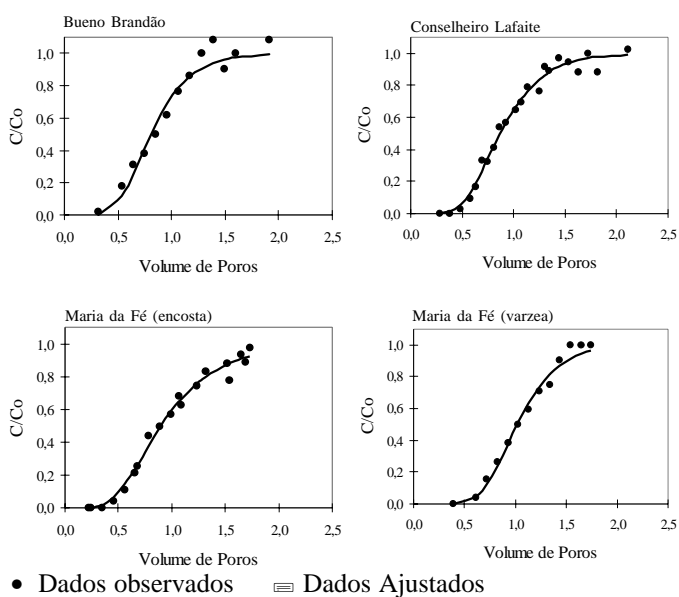


Figura 2. Curvas de eluição de sulfona de aldicarbe observadas e ajustadas, para os solos de Bueno Brandão, Conselheiro Lafaiete e Maria da Fé

Tabela 2. Intervalo de confiança a nível de 95% para os valores do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) e de retardamento (R)

Parâmetros	Procedência*			
	BB	CL	MFE	MFV
D	0,3190 ± 0,183	0,4224 ± 0,099	0,0267 ± 0,006	0,0349 ± 0,011
R	0,7941 ± 0,055	0,8857 ± 0,026	0,9678 ± 0,037	1,0675 ± 0,034

*BB – Bueno Brandão; CL – Conselheiro Lafaiete; MFE – Maria da Fé (encosta) e MFV – Maria da Fé (várzea)
 ** FAA – Franco Argiloso Arenoso; AA – Argila Arenosa

Houve correlação direta sensível entre os valores do coeficiente de dispersão hidrodinâmica e a velocidade real da solução, indicando que a variabilidade observada em “D” pode ser creditada, em grande parte, às variações de “v”. Esta observação corrobora com as afirmações de Biggar & Nielsen (1962), Nascimento Filho et al. (1979), Lourenço (1987), Jacobsen et al. (1992) e Matos (1995) de que o transporte dispersivo está diretamente relacionado à velocidade de avanço da solução e que esta forma de movimento de solutos no solo assume relevância a medida em que a velocidade aumenta.

Um outro aspecto a se analisar nas curvas de eluição, diz respeito ao seu formato e desenvolvimento. Observa-se a alta mobilidade deste pesticida, em razão da obtenção de curvas com elevada inclinação e valores para o fator de retardamento próximo a 1,0, o que é um indicativo de baixa interação soluto-solo. Esses resultados confirmam aqueles descritos por Lemley et al. (1988) e Wagenet & Hutson (1990).

Realizando-se uma análise mais minuciosa nas curvas, pode-se notar que no solo MFV, que apresentou maior conteúdo de matéria orgânica (13,2 g kg⁻¹) houve a necessidade de maior volume de solução para a chegada da frente contaminante no efluente (0,40) que nos solos de CL, BB e MFE (0,30, 0,31 e 0,21, respectivamente); o atraso da solução contaminante indica maior sorção deste composto ao complexo de troca, demonstrando a importância da matéria orgânica no comportamento sortivo de sulfona de aldicarbe nos solos estudados.

A proximidade entre os valores estimados e os obtidos experimentalmente, em toda a faixa de variação de C/C₀, mostra a eficiência do modelo dispersivo-convectivo em descrever a mobilidade de sulfona de aldicarbe em todos os solos estudados, sob fluxos de diferentes magnitudes e em solos com diferentes teores de matéria orgânica, parâmetros que, como já se discutiu, influenciam o comportamento deste composto no solo.

Um fato, porém, que chama a atenção na análise das curvas de eluição, diz respeito ao deslocamento das curvas, tomando-se como referencial o volume unitário de poros. Com base nos valores de “R”, esperava-se encontrar, nos ensaios de lixiviação, a curva de eluição de MFV deslocada para a direita, o que não ocorreu mas, ao contrário do que se previa, houve deslocamento da curva de eluição para a esquerda em BB, CL e MFE, enquanto não foi observado deslocamento em MFV; duas hipóteses podem ser formuladas para explicar os desvios observados nas curvas de eluição, ambas associadas aos valores obtidos para o volume de poros das colunas de solo. A primeira hipótese estaria ligada ao processo de umedecimento das colunas de solo, o qual não teria permitido a completa expulsão do ar contido nos solos existindo, desta forma, quantidades expressivas de ar “aprisionado”, o que proporcionou uma superestimativa dos valores de volume de poros nas colunas,

enquanto a segunda hipótese envolve a ocorrência de um processo de mistura incompleta na coluna, ocasionado pelas zonas de estagnação de água que não participaram efetivamente do fluxo da coluna, promovendo também a superestimativa do volume de poros, esta hipótese encontra respaldo nos trabalhos de Biggar & Nilsen (1962) e Braverman et al. (1990) nos quais os desvios para a esquerda das curvas de eluição foram creditados à existência das referidas regiões de estagnação.

Apesar das inferências conclusivas que puderam ser feitas a partir dos resultados obtidos nos ensaios de lixiviação, nas condições verificadas neste experimento, as diferentes propriedades dos solos observadas não influenciaram, praticamente, a mobilidade de sulfona de aldicarbe. Nas curvas de eluição do produto, verifica-se que a solução contaminante atingiu a sua máxima concentração relativa praticamente no mesmo volume de poros.

Este comportamento do pesticida no solo sugere que os trabalhos científicos que visem diminuir os riscos de contaminação de produtos pouco interativos, como é o caso do aldicarbe e seus produtos de oxidação, devem voltar-se para a procura de compostos pouco persistentes no solo, que sejam transformados em produtos não tóxicos, antes de alcançarem a camada de água subterrânea. A restrição ou proibição do uso de compostos mais persistentes, aliada à adoção, por parte dos produtores rurais, de métodos ou compostos alternativos para o controle de fitopatógenos parece ser, a curto prazo, a medida mais razoável a ser adotada em áreas de maiores riscos de contaminação.

Do ponto de vista prático e com base na relação aproximadamente direta observada entre “D” e “v”, pode-se sugerir que a utilização de um manejo racional de irrigação, que mantenha a umidade do solo na faixa que atenda às necessidades hídricas das culturas, eliminando ou reduzindo o excesso de água que, por sua vez, proporciona as condições de fluxo próximas ao do solo saturado a nível de campo. Isto minimiza os riscos de contaminação por este poluente em fontes de água potável, por promover maior tempo de oportunidade para que processos de natureza química ou biológica possam degradar sulfona de aldicarbe.

CONCLUSÕES

1. O inseticida-nematicida sulfona de aldicarbe, em condições de fluxo em solo saturado, apresenta pouca interação e alta mobilidade nos solos estudados.
2. O modelo dispersivo-convectivo descreve eficientemente o comportamento de sulfona de aldicarbe no solo.
3. Existe correlação direta e sensível entre o coeficiente de dispersão hidrodinâmica e a velocidade da solução do solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BIGGAR, J.W.; NIELSEN, D.R. Miscible displacement: II. Behavior of tracers. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.26, n.2, p.125-128, 1962.
- BOWMAN, B.T. Mobility and persistence of metolachlor on aldicarb in field lysimeters. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.17, n.4, p.689-694, 1988.

- BRAVERMAN, M.P.; LOCASCIO, S.J.; DUSKY, J.A.; HORNSBY, A.G. Mobility and bioactivity of thiobencarb. **Weed Science**, Ithaca, v.38, n.6, p.607-614, 1990.
- HORNSBY, A.G.; RAO, P.S.C.; JONES, R.L. Fate of aldicarb in the unsaturated zone beneath a citrus grove. **Water Resources Research**, Washington, v.26, n.10, p.2287-2302, 1990.
- JACOBSEN, O.H.; LEIJ, F.J.; van GENUCHTEN, M.TH. Lysimeter study of anion transport during steady flow through layered coarse-textured soil profiles. **Soil Science**, Baltimore, v.154, n.3, p.196-205, 1992.
- JARDINE, P.M.; WILSON, G.V.; LUXMOORE, R.J. Modeling the transport of inorganic ions through undisturbed soil columns form two contrasting watersheds. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.52, n.5, p.1552-1559, 1988.
- LEMLEY, A.T.; WAGENET, R.J.; ZHONG, W.Z. Sorption and degradation of aldicarb and its oxidation products in a soil-water flow system as a function of pH and temperature. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.17, n.3, p.414-508, 1988.
- LI-Tse Ou; RAO, P.S.C.; EDVARDSSON, K.S.V.; JESSUP, R.E.; HORNSBY, A.G. Aldicarb degradation in sandy soils from different depths. **Pesticide Science**, Oxford, v.23, n.1, p.1-12, 1988.
- LOURENÇO, R.S. **Deslocamento do íon potássio em Latossolo Roxo**. Piracicaba: ESALQ/USP, 1987. 75p. Dissertação Mestrado
- MATOS, A.T. de. **Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão do zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa, MG**. Viçosa: UFV, 1995. 110p. Tese Doutorado.
- NASCIMENTO FILHO, V.F.; REICHARDT, K.; LIBARDI, P.L. Deslocamento miscível do íon cloreto em terra roxa estruturada (Alfisol) saturada em condições de campo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.3, n.2, p.67-73, 1979.
- PARKER, J.C.; van GENUCHTEN M.Th. **Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments**. Virginia: Virginia Agricultural Experiment Station, 1984. 96p. Bulletin, 84-3.
- RIGITANO, R.L. de O.; GOUVEIA, A.V. Contaminação de mananciais hídricos com resíduos de inseticidas em Maria da Fé, MG. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENTOMOLOGIA, 15., Caxambu, 1995. **Resumos...** Lavras: Sociedade Entomológica do Brasil/UFLA, 1995, p.809.
- TSUBOYAMA, Y.; SIDLE, R.C.; NOGUCHI, S.; HOSODA, I. Flow and solute transport through the soil matrix and macropores of a hillslope segment. **Water Resources Research**, Washington, v.30, n.4, p.879-890, 1994.
- UNION CARBIDE CORPORATION. **A method for determination of total toxic aldicarb residues in agricultural crops by gas chromatography**. London: Union Carbide Corporation Agricultural Products, Research and Development Department, 1985. 10p.
- van GENUCHTEN, M.Th.; WIERENGA, P.J. Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.40, n.3, p.473-480, 1976.
- WAGENET, R.J.; HUTSON, J.L. Quantifying pesticide behavior in soil. **Annual Review Phytopathology**, Palo Alto, v.28, p.295-319, 1990.