

COMPORTAMENTO DE HERBICIDAS NO SOLO: INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA

HERBICIDES BEHAVIOR IN SOIL: INFLUENCE OF ORGANIC MATTER

Fábio Prata

Doutorando do CPG em Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ/USP

Arquimedes Lavorenti

Professor Associado do Departamento de Ciências Exatas ESALQ/USP

RESUMO

Nas três últimas décadas, a utilização de herbicidas vem aumentando progressivamente no mundo. Com isso, cresce a importância do entendimento do destino final dessas moléculas, ou seja, o estudo do comportamento dos herbicidas no solo. O principal fator envolvido nesse contexto, sem dúvida, é a matéria orgânica do solo. Quando adicionados materiais orgânicos ao solo, o comportamento dos herbicidas é alterado, podendo essas moléculas tornarem-se mais persistentes ou serem mais rapidamente degradadas. Este artigo busca discutir os possíveis efeitos da adição de materiais orgânicos no comportamento de herbicidas no solo. A literatura mostra evidências de que a adição de materiais orgânicos reduzidos e solúveis em água, como a vinhaça, tem contribuído com a aceleração da mineralização de herbicidas e que a adição de materiais mais estabilizados, como as substâncias húmicas, está mais relacionada com o aumento da persistência dessas moléculas no solo.

PALAVRAS-CHAVE: sorção, degradação, resíduo ligado, vinhaça.

INTRODUÇÃO

De alguns anos para cá, principalmente após a chamada “Revolução Verde”, moléculas organo-sintéticas têm sido largamente utilizadas na agricultura para o controle de plantas daninhas. Essas moléculas receberam o nome de herbicidas.

No ano de 1997, as vendas de produtos fitossanitários no mundo representaram um montante de 37 bilhões de dólares (Foloni, 2000), e os herbicidas, a maior parte desse mercado (Conceição, 2000).

Quando aplicados ao sistema solo-planta, os herbicidas fatalmente chegam ao solo, por sua aplicação direta ou pela incorporação da resteva cultural. Desse ponto em diante, dá-se início a um dos ramos de estudo mais complexos e fascinantes da bioquímica ambiental do solo, da qual pouco ainda se conhece.

No Brasil, poucos são os estudiosos e cientistas envolvidos nessa área, talvez por sua complexidade ou pelas dificuldades financeiras encontradas para a execução destes estudos, os quais, na maioria das vezes, não podem ser executados sem a utilização de técnicas radioisotópicas.

Em âmbito mundial, as pesquisas já não são tão escassas como no Brasil, destacando-se em publicações os Estados Unidos e a Alemanha. Entretanto, as pesquisas são de caráter mais científico e menos prático, talvez pelo fato de os envolvidos apresentarem formação nas mais variadas áreas que não a agronomia.

Quando a molécula de um herbicida chega ao solo, ela pode sofrer os processos de degradação e sorção, e os resultados destes dois processos podem ser: a absorção da molécula pelas plantas, a lixiviação da molécula para camadas subsuperficiais do solo, podendo até mesmo atingir os cursos de água subterrâneos, ou a formação de resíduos ligados.

Quando qualquer tipo de material orgânico é adicionado a um solo em que foi aplicado um determinado herbicida, este material pode influenciar de duas maneiras no comportamento da molécula: aumentando a sorção do herbicida, indisponibilizando-o, ou ativando a microbiota do solo e, assim, promovendo um aumento de sua degradação.

Existem alguns trabalhos na literatura que buscam um esclarecimento para estas dúvidas. Nesse sentido, o presente artigo busca discutir os principais efeitos da adição de materiais orgânicos ao solo sobre o comportamento de alguns herbicidas, principalmente no que diz respeito às alterações na velocidade de degradação e na sorção e formação de resíduo ligado desses herbicidas com o solo.

REVISÃO DE LITERATURA E DISCUSSÃO

A matéria orgânica e a sorção e formação de resíduos ligados de herbicidas

A sorção é um processo interfacial e refere-se à adesão ou atração de uma ou mais camadas iônicas ou moleculares para uma superfície.

O mecanismo de sorção de herbicidas, por estes se tratarem de moléculas orgânicas nos mais variados arranjos, é muito mais complexo do que a dos íons que servem como nutrientes para as plantas. Forças físicas como pontes de hidrogênio, forças de van der Waals, forças eletrostáticas, ligações covalentes e interações hidrofóbicas são os principais mecanismos que podem contribuir com a sorção dos herbicidas; estes mecanismos podem atuar concomitantemente na sorção de uma mesma molécula. Podemos destacar as ligações eletrostáticas para moléculas que se ionizam, como exemplo os herbicidas pertencentes ao grupo das triazinas, o imazaquin (Bhalla et al., 1991), e para aqueles que já possuem cargas em sua estrutura, como o paraquat e diquat (Bailey & White, 1970), as ligações covalentes para moléculas que apresentam grupos fosfônicos com os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio do solo, como é o caso do glifosato (Cheah, Kirkwood & Lum, 1997) e, principalmente, a interação hidrofóbica dos herbicidas com a matéria orgânica do solo. Este último mecanismo tem maior relevância para moléculas apolares, mas não deixa de ser importante para todas as outras moléculas. Para este, temos como exemplo os herbicidas pertencentes ao grupo das sulfoniluréias, como o diuron (Grover, 1975). Já as forças físicas, como as van der Waals e as pontes de hidrogênio, estão sempre atuando sobre as moléculas, independentemente do envolvimento de outros mecanismos de ligação.

Buscando elucidar o efeito da adição de vinhaça no comportamento dos herbicidas diuron e ametrina em solo arenoso e argiloso, Prata (1998) observou que a adição de vinhaça não proporcionou aumento no teor de carbono orgânico do solo após quatro dias de sua aplicação, tampouco na quantidade sorvida destas moléculas.

Recentes estudos espectroscópicos realizados por Piccolo et al. (1994) e Piccolo et al. (1996) demonstraram que o principal mecanismo de ligação entre o glifosato e as substâncias húmicas pode ser as ligações de hidrogênio. A sorção deste herbicida pode variar, dependendo da estrutura macromolecular e dimensão das substâncias húmicas. Quanto menos C aromático, maior a sorção da molécula. Devido à menor rigidez estereoquímica da molécula húmica, causada pelo menor conteúdo de anéis aromáticos, torna-se facilitada a penetração da molécula do herbicida nos sítios reativos internos da macromolécula húmica, favorecendo a sorção do glifosato (Piccolo et al., 1996). De fato, a molécula glifosato contém vários átomos eletronegativos, os quais podem atuar como doadores ou receptores de H⁺ (Wauchope, 1976, Piccolo & Celano, 1993). A matéria húmica, por sua vez, apresenta grande quantidade de grupos funcionais contendo OH. Entretanto, a matéria orgânica parece apresentar papel secundário na sorção do glifosato, o qual apresenta maior afinidade com os óxidos de Fe e Al (Prata et al., 1999).

Um termo bastante utilizado na literatura é o chamado resíduo ligado, que, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), é o nome dado à interação entre espécies químicas originadas da transformação ou não de xenobióticos com as substâncias húmicas do solo, sendo estes resíduos não passíveis de extração por métodos que não alterem significativamente a natureza da molécula (Führ, 1987).

Uma significativa proporção das moléculas de pesticidas aplicadas na agricultura permanecem no solo como resíduos ligados. A matéria orgânica é a principal responsável pela formação desses resíduos. Além da ligação química, os produtos de degradação são firmemente retidos pelas frações húmicas, por um processo que envolve, provavelmente, sorção às superfícies externas e penetração nos vazios internos das ligações entre as moléculas com arranjo estrutural tipo peneira (Khan, 1991).

O resíduo ligado pode ser formado, não só com as frações húmicas solúveis em água, como também com as altamente polimerizadas, não solúveis (Andreux et al., 1993). Assim, o seu melhor entendimento deve ser ressaltado, pois estes resíduos ligados podem ser acumulados na superfície dos solos, já que existem trabalhos que mostram a dificuldade na sua degradação quando comparados com moléculas livres na solução do solo

(Barriuso, Houot & Serra-Wittling, 1997), em alguns casos até bloqueando a sua transformação. Um extremo desta situação poderia ser o chamado “Chemical Time Bomb”, que seria o mesmo que o efeito de uma bomba relógio (Prata & Lavorenti, 1999).

Sementes de plantas que não apresentem resistência à molécula ligada poderiam vir a ter sua germinação impedida neste ambiente, pois especula-se que os resíduos ligados possam ser liberados para a solução, na forma original ou talvez numa forma mais tóxica que esta. Pode ser que isso ocorra dentro de poucos anos, de vários anos, ou pode ser que isto nunca venha a acontecer. Estudos nesse sentido estão sendo iniciados em diferentes países, inclusive no Brasil, e demandam longo período de tempo, pois envolvem cinética de formação de resíduo ligado e sua remobilização para a solução do solo.

Num experimento realizado em lisímetro, com objetivo de verificar o efeito da aplicação de palha de milho (1,5 g 100g⁻¹ de solo) na formação de resíduo ligado e transporte do herbicida metabenzthiazuron num solo Orthic Luvisol, foi constatado um aumento na formação de resíduo ligado e uma redução do lixiviado em 50 %, em relação à testemunha (Printz, Burauel & Fürh, 1995).

Dentre outros objetivos, Peixoto (1998) tentou esclarecer algumas dúvidas referentes ao processo de remobilização da atrazina após a obtenção dos resíduos ligados na fração ácido fúlvico de solos das classes Latossolo Vermelho Escuro e Glei Húmico. Com o intuito de facilitar o processo de remobilização, o autor adicionou à fração ácido fúlvico, contendo os resíduos ligados, os seguintes materiais orgânicos: glicose + peptona e palha de milho. O período de incubação foi de 49 dias. Sua hipótese era que estes materiais estimulariam a microbiota, forçando a remobilização da atrazina ligada. Após este período de incubação, foi verificado que os resíduos da atrazina continuavam, ainda em grande parte, ligados.

Várias pesquisas foram desenvolvidas com resíduos ligados, com o objetivo de elucidar os mecanismos de formação (Lerch, Thurman & Kruger, 1997), quantificação e distribuição nas diferentes frações da matéria orgânica do solo (Barriuso & Koskinen, 1996), biodisponibilidade para plantas (Khan & Behki, 1990) e, mais recentemente, a sua remobilização no ambiente (Lavorenti, 1997; Peixoto, 1998). Entretanto, o efeito da adição de resíduos orgânicos na formação de resíduos ligados parece não estar recebendo a devida atenção na literatura.

A matéria orgânica e a degradação de herbicidas

A atividade microbiana é reconhecida como um dos fatores mais importantes na eliminação de produtos químicos no ambiente. A função dos microorganismos na transformação de xenobióticos vem, há tempo, sendo demonstrada em trabalhos em laboratório, que comparam as proporções de degradação entre amostras de solos ativas e esterilizadas (Lichtenstein & Schultz, 1964).

A degradação microbiológica pode ser dificultada em função de diversas características químicas da molécula, como as ligações do cloro e outros halogênios, anéis aromáticos altamente condensados ou quaternários de átomos de carbono etc. (Monteiro, 1998). Ainda, segundo Musumeci (1992), podem levar a uma menor mineralização das moléculas, razões como: i) a inibição da síntese de enzimas de microorganismos capazes de atuar na sua degradação, ii) uma impossibilidade do composto penetrar na célula microbiana, pela falta de enzimas adequadas, iii) insolubilidade do composto e, portanto, uma ausência de disponibilidade ao ataque do microorganismo, iv) o fenômeno da sorção e v) uma toxicidade excessiva da molécula e seus metabólitos.

A atividade microbiana, geralmente, é maior quando é acrescentado material vegetal ao solo do que quando se adicionam apenas nutrientes (Anderson, 1984). A adição de material vegetal demonstra também que a transformação microbiológica de um herbicida, por exemplo, pode estar ocorrendo pelo processo conhecido como cometabolismo. Em outras palavras, a molécula é degradada sem que sejam aproveitados carbono e energia, oriundos de sua degradação, pelos microorganismos (Bollag & Liu, 1990).

A degradação de ametrina, radiomarcada nos carbonos do anel, em solo da classe Areia Quartzosa da região de Piracicaba-SP, foi estudada por Costa (1992) sob condições de solo esterilizado e não esterilizado, com adição de folhas secas de cana-de-açúcar cultivada em solo tratado e não tratado com o mesmo herbicida nos três anos anteriores à coleta. Em solos esterilizados, praticamente não foi observado o desprendimento de $^{14}\text{CO}_2$. Com a adição do material vegetal oriundo de campos tratados e não tratados, a proporção de $^{14}\text{CO}_2$ desprendido foi respectivamente de 13 e 12 vezes maior do que em solo sem a adição de substrato, mostrando que a degradação da ametrina ocorre principalmente por cometabolismo. A adição de solo rizosférico da mesma

cultura, com e sem os tratamentos anteriores do herbicida, também aumentou a degradação, com desprendimento de $^{14}\text{CO}_2$ de 3,5 e 1,7 vezes maior nos solos tratados e não tratados, respectivamente. Isto mostrou a ocorrência de seleção de microorganismos durante os três anos consecutivos de aplicação do herbicida no campo.

A persistência das moléculas diuron e ametrina foi reduzida com a adição de vinhaça ao solo, pelo fato de a vinhaça aumentar a atividade e biomassa microbiana, assim estimulando a mineralização destes herbicidas (Prata, 1998). O autor explicou este fenômeno pelo fato de a vinhaça ser constituída de matéria orgânica solúvel e reduzida, glicerol, que é prontamente disponível à microbiota, sendo incorporada à dihidroxicetona na via glicolítica do metabolismo microbiano. Em alguns tratamentos, as doses de vinhaça proporcionaram uma alteração na classificação quanto a persistência, adotada pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA), passando de média a reduzida para o diuron, e de alta a média, para a ametrina.

CONCLUSÕES

A adição de materiais orgânicos reduzidos ao solo, como a vinhaça, e em menor grau as restevras culturais como as palhadas, promovem o aumento da atividade microbiana, o que proporciona a aceleração da degradação de herbicidas no solo, diminuindo sua persistência.

A adição de materiais orgânicos oxidados, ou estabilizados, ao solo, como é o caso das substâncias húmicas, promove um aumento dos sítios sortivos do solo, o que contribui com a maior sorção e formação de resíduos ligados de herbicidas.

ABSTRACT

During the three last decades the herbicide use has significantly been increasing in the world. For this reason, the studies about the behaviour of these molecules in the soil are very important. In this context, the main factor that is involved is the soil organic matter. When organic material is added to the soil, the herbicide behavior is modified and these molecules may become more persistent or may be degraded in a shorter time. The main objective of this article is to show the possible effect of organic materials addition in the soil and the herbicides behavior. The literature indicates evidences that the addition of reduced organic matters and water soluble organic matters, as vinasse, has contributed to the herbicide mineralization. On the other hand, stable matters, as humid substances, are related to the increase of persistence of these molecules in the soil.

KEY-WORDS: sorption, degradation, bound residue, vinasse.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, J.P.E. Herbicide degradation in soil: influence of microbial biomass. *Soil Biology & Biochemistry*, v.13, n.5, p.483-489, 1984.

ANDREUX, F., et al. The binding of pesticide residues to natural organic matter, their movement, and their bioavailability. In: MANSOUR, M. (Ed.) *Fate and prediction of environmental chemicals in soils, plants, and aquatic systems*. Florida: Boca Raton, 1993. p.133-148.

BAILEY, G.W.; WHITE, J.L. Factors influencing the adsorption and movement of pesticides in soils. In: GUNTHER, F.A. & GUNTHER, J.D. (Ed.) *Residues reviews*. New York: Springer-Verlag, 1970. p.29-92.

BARRIUSO, E.; KOSKINEN, W.C. Incorporating nonextractable atrazine residues into soil size fractions as a function of time. *Soil Science Society of America Journal*, v.60, p. 150-157, 1996.

BARRIUSO, E.; HOUOT, S.; SERRA-WITTLING, C. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pesticide Science*, v.49, p.65-75, 1997.

- BHALLA, P.N. et al. Imazaquin herbicide. In: SHANER, D.L.; O'CONNOR, S.L. (Ed.). *The Imidazolinone Herbicides*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1991. p.237-245.
- BOLLAG, J.M.; LIU, S.Y. Biological transformation processes of pesticides. In: CHENG, H.H. (Ed.) *Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling*. Madison: *Soil Science Society of America*, 1990. p.169-211.
- CHEAH, U.B.; KIRKWOOD, R.C.; LUM, K.Y. Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. *Pesticide Science*, v.50, p.53-63, 1997.
- CONCEIÇÃO, M.Z. *Segurança na aplicações de herbicidas*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 23, Foz do Iguaçu, 2000. Anais. Foz do Iguaçu. Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2000. p:46-48.
- COSTA, M.A. *Biodegradação de 14C-ametrina em areia quartzosa com adição de palha de cana e solo rizosférico*. Piracicaba, 1992. 107p. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.
- FOLONI, L.L. Impacto ambiental do uso de herbicidas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 23, 2000 Foz do Iguaçu, *Anais...* Foz do Iguaçu: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2000. p.49-91.
- FÜHR, F. Non-extractable pesticide residues in soil. In: GREENHALG, R.; ROBERTS, T.R. *Pesticide Science and Biotrchnology*. Oxford: International Union of Pure and Applied Chemistry, 1987. p.381-389.
- GROVER, R. Adsorption and desorption of urea herbicides in soils. *Canadian Journal of Soil Science*, v.35, n.2, p.127-135, 1975.
- KHAN, S.U. Bound (nonextractable) pesticide degradation products in soils. In: SOMASUNDARAM, L.; COATS, J.R. (Ed.) *Pesticide transformation products. Fate and significance in the environment*. Washington: ACS, 1991. p.108-121. (Symposium Series, 459).
- KHAN, S.U.; BEHKI, R.M. Effects of *Pseudomonas* species on the release of bound 14C residues from soil treated with [14] atrazine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.38, p.2090-2093, 1990.
- LAVORENTI, A. Identificação de perigos de resíduos ligados de pesticidas em substâncias húmicas. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 2, 1997 São Carlos, *Anais...* São Carlos: EMBRAPA, 1997. p.66-71.
- LERCH, R.N., THURMAN, E.M.; KRUGER, E.L. Mixed-mode sorption of hydroxylated atrazine degradation products to soil: a mechanism for bound residue. *Environmental Science and Technology*, v.31, p.1539-1546, 1997.
- LICHTENSTEIN, E.P., SCHULTZ, K.R. The effects of moisture and microorganisms on the persistence and metabolism of some organophosphorus insecticides in soils, with special emphases on parathion. *Journal of Economic Entomology*, v.57, p.618-627, 1964.
- MONTEIRO, R.T.R. Degradação de pesticidas. In: MELO, I.S.; AZEVEDO, J.L. (Ed.) *Microbiologia ambiental*. Jaguariuna: EMBRAPA, CNPMA, 1998. p.107-124.

- MUSUMECI, M.R. Defensivos agrícola e sua interação com a microbiota do solo. In: CARDOSO, E.J.B.N.; TSAI, S.M.; NEVES, M.C.P. Microbiologia do solo. Campinas: *Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, 1992. p.341-360.
- PEIXOTO, M.F.S.P. *Distribuição do herbicida 14C-atrazina na matéria orgânica de dois solos e remobilização de seus resíduos ligados em ácidos fúlvicos*. Piracicaba, 1998. 80p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"- Universidade de São Paulo.
- PICCOLO, A.; CELANO, G. Modification of infrared spectra of the herbicide glyphosate induced by pH variations. *Journal of Environmental and Science Health*, v.28, p.447-457, 1993.
- PICCOLO, A. et al. Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils. *Journal of Environmental and Science Health*, v.6, p.1105-1115, 1994.
- PICCOLO, A. et al. Adsorption of glyphosate by humic substances. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v.44, p.2442-2446, 1996.
- PRATA, F. Biodegradação e adsorção dos herbicidas diuron e ametrina em solos tratados com vinhaça. Piracicaba, 1998. 76p. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"- Universidade de São Paulo.
- PRATA, F.; LAVORENTI, A. O estudo do comportamento de herbicidas no solo e a bioquímica ambiental. *Notas de Agronomia*, n.10, p.5, 1999.
- PRATA, F. et al. Influência da matéria orgânica na sorção e desorção de glifosato em solos. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 3, 1999 Santa Maria-RS. *Anais...* Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 1999, p.235-238.
- PRINTZ, H.; BURAUER, P.; FÜHR, F. Influence of crop residues on degradation, formation of bound residues and transport of methabenzthiazuron in soil. In: WALKER, A. *Pesticide movement to water*. England: Coventry, 1995. p.53-58.
- WAUCHOPE, D. Acid dissociation constants of arsenic acid, methylarsonic acid (MAA), dimethylarsinic acid (cacodylic acid) and N-(phosphonomethyl)glycine (Glyphosate). *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 24, p.717-721, 1976.