

# CURVA DE DISSIPAÇÃO DE IMAZAPYR EM ÁGUA DE DRENOS DE IRRIGAÇÃO, APÓS APLICAÇÃO PARA CONTROLE DA TABOA<sup>1</sup>.

HÉLIO T. PRATES<sup>2</sup>, JOÃO B. SILVA<sup>2</sup>, JOSÉ D. FABRIS<sup>2</sup>, GERALDO A. L. FERREIRA<sup>3</sup>, CARLOS E. P. LEITE<sup>2</sup> e MANUEL J. BATISTA<sup>4</sup>.

## RESUMO

O herbicida sistêmico imazapyr foi usado no controle da taboa (*Typha subulata* Crespo & Peres-Moreau f.) em drenos de irrigação, como alternativa ao controle mecânico. O resíduo do princípio ativo do herbicida na água foi analisado por cromatografia líquida de alta performance (HPLC). A curva de dissipação de imazapyr mostrou que o herbicida pode ser usado para o

controle de taboa em drenos de irrigação, sem causar danos a culturas vizinhas, desde que a água seja usada, no mínimo, depois de 1,6 a 3,7 dias da aplicação das doses de 500 a 1500 g ha<sup>-1</sup>, respectivamente.

**Palavras chave:** resíduo, herbicida, monitoramento ambiental, impacto ambiental, planta daninha.

## ABSTRACT

### Dissipation curve of imazapyr in irrigation water drain subsequently to its application to control cattail

Imazapyr, a systemic herbicide, was used to control cattail (*Typha subulata* Crespo & Peres-Moreau f.) in irrigation project drains as an alternative for mechanical control. Residue of this herbicide was analyzed in water by high performance liquid chromatography (HPLC). Imazapyr dissipation curve with applied doses

ranging from 500 to 1500 g ha<sup>-1</sup> showed that it could be used to control cattail without injuring neighbor crops, as long as water drain be used at least 1.6 to 3.7 days after application.

**Key words:** herbicide, residue, environmental monitoring, environmental impact, weeds.

## INTRODUÇÃO

No Brasil, o consumo aparente de produtos fitossanitários (herbicidas, inseticidas, fungicidas) no controle de pragas perfaz um total anual de 60.188 toneladas de ingrediente ativo, sendo 32,3 % devidos a inseticidas, 25,0 % a fungicidas e 42,7 % a herbicidas. Na cultura do milho, por exemplo, foram gastos, em 1991, US\$

4,4 milhões em inseticidas, US\$ 40 mil em fungicidas e US\$ 49 milhões em herbicidas. Assim, o uso intensivo de produtos fitossanitários torna essas áreas de grande risco, no que diz respeito à qualidade do meio-ambiente (ANUÁRIO, 1993).

Apesar de os produtos fitossanitários serem comumente usados com o objetivo de se obter maior produtividade e melhor qualidade do

1 Recebido para publicação em 16/02/96 e na forma revisada em 14/12/96.

2 EMBRAPA/CNPMS, Caixa Postal 151; CEP 35.701-970, Sete Lagoas-MG.

3 Consultor independente em análise de resíduos de pesticidas, ex-Professor Titular do Depto. de Química da UnB.

4 CODEVASF, SGAN, Quadra 601, Lote 1, CEP 70.830-010, Brasília-DF.

produto agrícola, são reconhecidos os riscos de acúmulo de resíduos com o tempo trazendo conseqüências ambientais nem sempre previsíveis. Os produtos de decomposição dos princípios ativos se distribuem diferentemente no solo, na água e na biota associada. O monitoramento de resíduos desses produtos torna-se indispensável para estabelecer um melhor prognóstico agrônomo da área, tais como alteração na microflora, contaminação de outras culturas e predição de possíveis desastres ecológicos.

No ambiente aquático os resíduos de herbicidas, além dos possíveis danos à biota aquática, podem afetar culturas vizinhas irrigadas, tais como milho, feijão, banana, hortaliças, etc. Apesar de a água do dreno não ser recomendada para uso em irrigação ou pulverização de agroquímicos, muitas vezes essa água é utilizada para tais finalidades e a presença de resíduos de herbicida pode comprometer culturas estabelecidas nas áreas adjacentes.

A taboa (*Typha subulata* Crespo & Peres-Moreau f.) é uma planta daninha perene, aquática-emergente ou palustre, capaz de formar povoamentos densos em beiras de drenos, lagoas e outros depósitos rasos de água. Em drenos de irrigação a taboa compromete seriamente o escoamento da água, causando a elevação do nível do lençol e o assoreamento das áreas marginais. O controle mecânico dessa planta daninha, além de dispendioso, nem sempre é eficiente por causa de sua capacidade de regeneração a partir de rizomas e sementes. O controle da taboa com herbicidas sistêmicos capazes de atingirem os rizomas, tem-se revelado promissor, tanto do ponto de vista técnico quanto econômico (Kissmann, 1991).

Imazapyr é um herbicida em fase experimental para o ambiente aquático e tem mostrado características agrônômicas desejáveis para o controle da taboa, pela mobilidade e efeito residual prolongado na planta, sendo rapidamente decomposto no meio aquático, principalmente por fotólise.

Imazapyr é o ácido nicotínico-2-(4isopropil-4-metil-5-oxo-imidazolidino-2-ilo), cujo tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) da decomposição

fotolítica em água destilada com pH 9 é de 1,3 dia. Os quatro produtos de decomposição relatados são: 2,3-piridinodicarboxílico (ou ácido quinolínico), a 2,3-piridino-dicarboxamida (ou quinolinimida), a furo[3,4-b]piridina-5(7H)-ona e a 7-hidroxi-furo[3,4-b]piridina-5(7H)-ona (Mangels, 1991).

Os objetivos do presente estudo foram avaliar a ação do imazapyr no controle de taboa, em água de dreno de irrigação, e estimar o tempo de permanência do princípio ativo no ambiente aquoso, para conhecer o período residual de utilização da água para fins agrícolas.

## MATERIAL E MÉTODOS

A fase experimental de campo foi realizada na Estação Experimental da EPAMIG, Projeto Gortuba, Porteirinha, MG, que apresenta as seguintes condições: latitude: 15°47'S; longitude: 43°18'W; altitude: 516m; precipitação média anual: 900mm; temperatura média anual: 23°C; temperatura máxima média anual: 29°C; temperatura mínima média anual: 17°C; umidade relativa média anual: 65%; insolação média anual: 2.700 h.

Foram instalados dois ensaios seqüenciais: o primeiro com o propósito de permitir uma avaliação prévia da ação de três herbicidas, imazapyr, glyphosate e dalapon, e a remoção mecânica da taboa; o segundo apenas com o imazapyr que se mostrou mais promissor no controle desta planta.

O ensaio preliminar de campo foi instalado em dreno estreito de três metros de boca, no delineamento experimental de blocos casualizados com 10 tratamentos e três repetições, na área da Fazenda Experimental da EMBRAPA/CNPMS, Porteirinha, MG. Foram avaliados os tratamentos, que consistiram na aplicação do produto comercial Arsenal NA, nas doses equivalentes de imazapyr a 1000, 1500, 2000 e 1000 + 1000 g ha<sup>-1</sup>, sendo esta última dose aplicada 120 dias após a primeira; glyphosate a 2400, 4800 e 2400 + 2400 g ha<sup>-1</sup>, sendo esta última dose também aplicada 120 dias após a

primeira; da lapon a  $18000 \text{ g ha}^{-1}$  (padrão); remoção mecânica, manual e testemunha. As parcelas experimentais eram constituídas de seções de dreno com 10m de extensão, separadas por barragem de tela e carvão vegetal, e aproximadamente 1,30 m na base do mesmo, para uma área total de  $13\text{m}^2$  por parcela. A taboa havia sido previamente podada e a pulverização foi feita quando as plantas apresentavam de 30 a 50cm de altura. Os tratamentos químicos foram aplicados com um conjunto de dois pulverizadores manuais de 20 l interligados por uma barra de seis bicos em leque APJ 110.R, com uma vazão de  $320 \text{ l/ha}^{-1}$ . A população de taboa foi a característica básica usada na avaliação do efeito do herbicida.

Para testar o efeito residual dos herbicidas aplicados para controle da taboa, coletou-se dos drenos amostras de água entre 20-40cm de profundidade, 0,25; 24; 48; 96 e 240 horas após aplicação dos mesmos. Estas amostras foram então pulverizadas sobre plantas jovens de feijão e milho cultivadas em bandejas, e dispostas no mesmo arranjo experimental descrito para o ensaio de campo. A avaliação do efeito herbicida foi feita através da determinação do peso seco da parte aérea e raízes dessas plantas.

O estudo da dissipação de imazapyr em água corrente foi conduzido por ensaio de campo, também na Estação Experimental da EPAMIG, Porteirinha, MG. O imazapyr foi pulverizado na forma de Arsenal NA ( $250 \text{ g l}^{-1}$ ) sobre a folhagem da taboa adulta, em doses equivalentes a 0 (testemunha); 500; 1000 e  $1500 \text{ g ha}^{-1}$ . As parcelas mediam 10m de extensão e cerca de 4,5m de largura, instaladas no delineamento experimental de blocos casualizados, com três repetições, separadas por barreiras de carvão vegetal e apresentavam população média de  $25 \text{ plantas/m}^2$ . Os tratamentos químicos foram aplicados com um pulverizador manual de 10 l, pressionado a  $\text{CO}_2$ , com uma barra de nove bicos em leque APJ 110.R, na vazão de  $360 \text{ l ha}^{-1}$ .

O efeito residual foi medido pela concentração do princípio ativo do herbicida na água. Para avaliar resíduos de imazapyr amostras de água de aproximadamente 2 l foram coletadas de 20 a

40 cm de profundidade, antes da aplicação (testemunha absoluta), 0,25; 8; 24; 30 e 48 horas após a aplicação, acondicionadas em garrafas plásticas de 2 l, protegidas contra a ação da luz, e guardadas em geladeira, para posterior análise em HPLC.

#### **Método de análise**

A metodologia de análise de imazapyr utilizada consistiu em técnica descrita por Liu et al. (1992).

**Reagentes e materiais:** padrão analítico de imazapyr ou ácido nicotínico-2-(4-isopropil-4-metil-5-oxo-imidazolidino-2-ilo), grau analítico, fornecido pela Cyanamid Química do Brasil. Solventes com pureza para UV/HPLC: metanol e acetonitrila, marca Grupo Química. Ácido acético glacial, marca Synth. Filtros para amostras tipo Millex, com diâmetro de poro de  $0,22\mu\text{m}$ ; filtro em membrana filtrante diâmetro de 45mm, com diâmetro de poro de  $0,45\mu\text{m}$ ; água purificada através do sistema Milli-Q.

**Preparo de soluções:** a) solução estoque de  $50 \text{ g ml}^{-1}$ : foram pesados 5mg de imazapyr, transferidos para balão volumétrico de 100ml, completando-se o volume com metanol; b) soluções de fortificação (preparadas no dia de uso): foram pipetadas alíquotas de 0,1; 1,0 e 5,0 ml da solução estoque ( $5014 \text{ ml}^{-1}$ ), transferidas para balão volumétrico de 50ml, completando-se o volume com água com pureza para HPLC. Nos balões de soluções padrão foram anotadas as concentrações obtidas de 0,1; 1,0 e  $5,0\mu\text{g ml}^{-1}$ .

**Fase móvel para cromatografia líquida (HPLC):** misturou-se 45 ml de acetonitrila, 60 ml de metanol, 390 ml de água e 5 ml de ácido acético (9:12:78:1). Filtrou-se em membrana filtrante com diâmetro de 45mm, diâmetro de poro de  $0,45\mu\text{m}$ .

**Aparelhos e equipamentos:** balança analítica, precisão de  $\pm 0,1 \text{ mg}$ , microseringa de 50  $\mu\text{l}$ , cromatógrafo líquido de alta performance (HPLC) marca Shimadzu, modelo LC-10A, adaptado com bomba de fluxo constante LC-10AD, forno CTO-10A, injetor de amostra com válvula modelo Reodyne com "loop" de  $20\mu\text{l}$  e

coluna Shim-pack CLC-ODS(M), fase reversa com 4,6mm x 25cm em aço inox e 5µm de diâmetro de poro. O sistema é controlado pelo "software" Class-LC I OA através de controlador CBM-10A.

**Condições de análise no HPLC:** temperatura da coluna: 40°C, fase móvel: acetoneitrila: metanol: água: ácido acético (9:12:78:1), fluxo: 1,0 ml min.<sup>-1</sup>, comprimento

de onda do detector: 240nm, quantidade de amostra: 20µl, tempo de retenção: 12,5 min. (k'= 5,0).

**Taxa de recuperação:** nos níveis de concentração utilizados na curva de calibração: 0,1; 1,0 e 5,0µ.g ml<sup>-1</sup>, a fortificação do princípio ativo na testemunha absoluta, mostrou taxa de recuperação de 97,7 a 107 % da quantidade adicionada (Tabela 1).

**TABELA 1.** Taxa de recuperação de imazapyr em água de dreno de irrigação.

Concentração (µg l <sup>-1</sup> )	Leitura (µg l <sup>-1</sup> )	Média±d.p.(*) (µg l <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
100	120	107 ± 11,5	107,0
	103		
	98		
1000	983	977 ± 10,1	97,7
	982		
	965		
5000	5166	5264 ± 90,5	105,4
	5283		
	5344		

(\*) desvio padrão

**Análise das amostras:** as amostras de água foram passadas em filtro de 0,221.µm e injetadas em cromatógrafo HPLC utilizando microseringa, para quantificação do teor residual de imazapyr. Para isso foi utilizada a técnica do padrão externo, com curva de calibração traçada com padrão analítico, nas seguintes condições de operação: coluna Shim-pack CLC-ODS(M), fase reversa com 4,6mm x 25cm em aço inoxidável e 5 µm de diâmetro de poro; temperatura da coluna 40°C; fase móvel, acetoneitrila:metanol:água:ácido acético (9:12:78:1); fluxo, 1,0 ml min.<sup>-1</sup>; comprimento de onda do detector, 240nm; quantidade de amostra, 20µl e tempo de retenção, 12,5 min (k' = 5,0). Um cromatograma típico é mostrado na Figura 1.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

No ensaio preliminar, após um ano, as parcelas tratadas com imazapyr apresentaram todas as plantas mortas, sem haver diferença entre as doses. A remoção mecânica foi considerada ineficiente, reduzindo apenas 15 % da população inicial. Verificou-se, também, nas parcelas de campo tratadas com imazapyr que as plantas mortas continuavam de pé, impedindo o fluxo da água. Na avaliação do efeito residual do herbicida, decorridos 14 e 28 dias após a pulverização, não foi observada, em relação à testemunha, nenhuma diferença significativa de peso da parte aérea seca de plantas de milho e feijão. Tampouco, foi registrado qualquer sintoma de dano visível ao milho ou ao feijão.

As concentrações médias de imazapyr encontradas nas amostras de água coletadas nas parcelas do segundo ensaio de campo, 0,25; 8; 24;

30 e 48 horas após a pulverização, estão apresentadas na Tabela 2. A concentração de imazapyr encontrada nas amostras de água coletadas das parcelas testemunha, após 8 horas da aplicação, pode ser explicada pelo fato de a coleta ter sido feita em água corrente e algumas parcelas testemunha estavam a jusante daquelas tratadas. Houve, certamente, passagem de imazapyr pela

barreira de carvão, já que o herbicida é muito solúvel em água, com  $K_{ow}$  (coeficiente de partição octanol-água) = 1,3 muito baixo para a retenção pelo carvão (Ahrens, 1994).

Os resultados encontrados mostram uma dependência do tempo de dissipação com a concentração (Figura 2). O termo dissipação, neste caso, deve incluir a fotólise do herbicida em

**TABELA 2.** Resultados de análise de resíduo de imazapyr (em  $\mu\text{g ml}^{-1}$ ) em amostras coletadas em água corrente no dreno de irrigação.

Tratamento	Tempo após pulverização (horas)				
	0,25	8	24	30	48
Imazapyr 500 g ha <sup>-1</sup>	0,429	0,051	nd	nd	nd
Imazapyr 1000 g ha <sup>-1</sup>	0,737	0,044	nd	nd	nd
Imazapyr 1500 g ha <sup>-1</sup>	0,329	0,094	nd	nd	nd
Testemunha	0	0,123	nd	nd	nd

nd = não detectável, as concentrações < 20  $\mu\text{g l}^{-1}$

água com pH alcalino, a variação de vazão do dreno ou qualquer outro fator individualmente ou combinados. Os valores de pH das amostras de água, determinado em laboratório, variaram de 6,95 a 9,64. Admitindo o mecanismo cinético global de primeira ordem de dissipação irreversível do imazapyr (Mangels, 1991), o modelo, na sua forma integrada, é dado pela equação:

$$C = C_0 e^{-\frac{t}{t_{1/2}}} \quad (\text{eq. 1})$$

onde C representa a concentração do princípio ativo a um tempo t,  $C_0$  a concentração inicial a  $t=0$  e  $t_{1/2}$  (tempo de meia-vida) o tempo necessário para que C atinja a metade da concentração inicial. Este modelo foi ajustado aos dados experimentais simultaneamente para  $C_0 = 329, 429$  e  $737 \mu\text{g l}^{-1}$  e  $C_g = 51, 44$  e  $94 \mu\text{g l}^{-1}$ , por logaritmo dos mínimos quadrados não-linear (Marquardt, 1959; 1963). A Figura 2 mostra os valores medidos e os estimados para a função ajustada, que resultou em  $(t_{1/2})$  global = 2,4 h. Este valor é muito abaixo de  $t_{1/2} \approx 31$  h medido para a fotólise do imazapyr, em meio aquoso alcalino (Mangels, 1991). Os efeitos

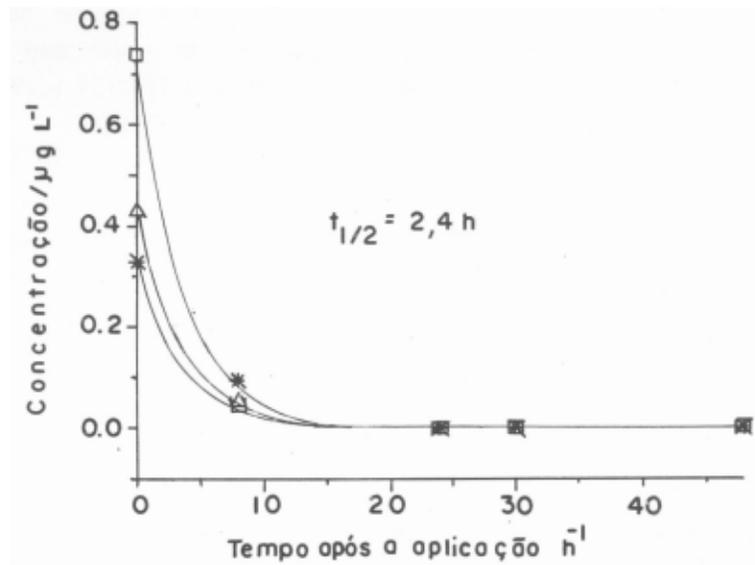
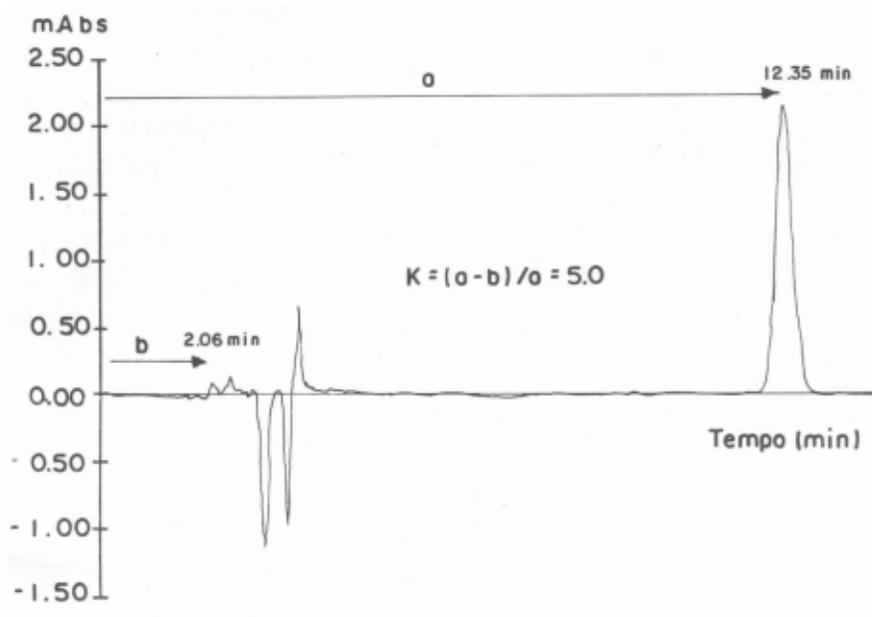
da corrente de água, no presente trabalho de campo, respondem pela grande diferença observada, em relação à fotólise medida em água parada.

Por estes resultados, se admitida a concentração mínima de  $C_{min}$  de imazapyr, a água do dreno pode ser considerada praticamente isenta de efeito residual do herbicida, para fins agrícolas, após um tempo

$$t = C_0 \cdot t_{1/2} / 2 \cdot C_{min} \quad (\text{eq.2})$$

Para o caso do imazapyr, com  $C_0 = 329, 429$  e  $737 \mu\text{g l}^{-1}$  e  $C_{min} = 10 \mu\text{g l}^{-1}$ , o efeito residual se prolongaria por 1,6; 2,1 e 3,7 dias, respectivamente.

Observou-se, também, que nas doses de 500 a 1500 g ha<sup>-1</sup> o imazapyr pode ser usado para o controle de taboa em drenos de irrigação, sem perigo de causar danos a culturas vizinhas após 24 horas da aplicação. Considerando as concentrações encontradas no trabalho cujo valor máximo foi de 1062  $\mu\text{g l}^{-1}$  na dose aplicada de 1500 g ha<sup>-1</sup> e os valores registrados na literatura para efeito toxicológico em peixes e Daphnia (> 100 mg l<sup>-1</sup>) (Gagne et al., 1991), depreende-se que



**FIGURA 1.** Cromatograma HPLC típico de uma amostra de água de dreno tratada com imazapyr (primeiro gráfico) e a curva de dissipação de imazapyr em água corrente de dreno.

o imazapyr nas doses e nas condições aplicadas provavelmente não devem causar dano à fauna do dreno.

O presente estudo pôs ainda em evidência, questões metodológicas que devem ser consideradas em trabalhos semelhantes no futuro: (i) as coletas de amostras de água devem, tanto quanto possível, ser feitas em intervalos de tempo menores, no sentido de se obter um contorno mais detalhado da curva de dissipação de imazapyr com o tempo; (ii) a granulometria do carvão usado na barreira deve ser controlada, no sentido de se obter maiores informações sobre a eficiência de retenção do princípio ativo e de seus produtos de decomposição; (iii) a coleta de amostras de água deve ser feita a profundidades constantes e (iv) a intensidade de luz nessas profundidades deve ser monitorada.

Resumidamente, foi possível concluir que (i) o herbicida imazapyr foi muito eficiente no controle de plantas adultas da taboa e que os resíduos encontrados na água tratada estavam abaixo do nível mínimo de tolerância de plantas jovens de milho e feijão; (ii) o tempo de meia-vida estimado para a curva de dissipação do imazapyr no meio aquático, por um modelo cinético de primeira ordem, foi de 2,4 h; (iii) algumas questões metodológicas importantes emergiram do presente estudo, que incluem a exigência de menor intervalo de tempo na coleta de amostras de água, controle da granulometria da barreira de carvão e monitoramento da intensidade de luz na profundidade de coleta na lâmina d'água do canal do dreno.

#### AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo BIRD através de Convênio com o EMBRAPA/CODEVASF. Agradecemos à Cyanamid Química do Brasil pela gentileza e cessão do padrão analítico.

#### LITERATURA CITADA

- AHRENS, W.H. **Herbicide handbook**. 7. ed. Champaign: Weed Science Society of America, 1994. p.161-162.
- ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO BRASIL. Rio de Janeiro: IBGE, p.4.35-4.36, 1993.
- GAGNE, J.A., FISCHER, J.E., SHARMA, R.K., TRAU, K.A., DIEHL, S.J., HESS, F.G., HARRIS, J.E. Toxicology of the imidazolinone herbicides. In: SHANER, D.L., O'CONNOR S.L., ed. **The imidazolinone herbicides**. Boca Raton: CRC Press, 1991. p.179-182.
- KISSMANN, K.G. **Plantas infestantes e nocivas**. São Paulo: BASF Brasileira S.A., 1991. p.586-587.
- LIU, W.; PUSINO, A.; GESSA, C. High performance liquid chromatographic determination of the herbicide imazapyr residues in water and soil. **Sci. Total Environ.**, v.123/124, p.39-43, 1992.
- MANGELS, G. Behavior of the imidazolinone herbicides in the aquatic environment. In: SHANER, D.L. and O'CONNOR S.L., ed. **The imidazolinone herbicides**. Boca Raton: CRC Press, 1991, p.184-190.
- MARQUARDT, D. W. Solution of nonlinear chemical engineering models. **Chem. Eng. Prog.**, v.55, p.65-70, 1959.
- MARQUARDT, D. W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. **J. Soc. Indus. App. Math.**, v.11, p.431-441, 1963.