

LIXIVIAÇÃO DO GLYPHOSATE E DO IMAZAPYR EM SOLOS COM DIFERENTES TEXTURAS E COMPOSIÇÃO QUÍMICA. II. MÉTODO ANALÍTICO¹

ADAILSON P. de SOUZA², HÉLIO T. PRATES³, FRANCISCO A. FERREIRA⁴, EFRAIM L. REIS⁵ e CLAUDIO P. JORDÃO⁵

RESUMO

Em razão das poucas de informações existente na literatura, sobre a mobilidade do glyphosate e do imazapyr, em solos de baixa atividade, comum em países tropicais, foi conduzido, em laboratório, um estudo sobre a mobilidade vertical desses herbicidas em dois solos com diferentes composições químicas e físicas. Para estudar essa mobilidade, foram utilizadas colunas de solo com diferentes alturas, as quais, após aplicação dos produtos na dose comercial de 4 L ha⁻¹, foram submetidas a um regime hídrico de 40 mm h⁻¹, por um período de 4 h. As análises dos resíduos nas diferentes profundidades foram feitas utilizando-se os métodos voltamétrico (polarografia) e HPLC, para o glyphosate e imazapyr, respectivamente. Com base nos resultados, foi possível concluir que: a) os métodos voltamétrico, para o glyphosate, e

HPLC, para o imazapyr, são adequados para os estudos de identificação e quantificação de resíduos em água e solo; b) os limites de quantificação dos resíduos foram de 0,4 µg mL⁻¹ e 5 µg L⁻¹ para o glyphosate e o imazapyr, respectivamente; c) a taxa de recuperação do glyphosate, nas amostras de solo (76 e 78% para os solos de Viçosa e Sabará, respectivamente) foi menor que na amostra de água (83%); d) a taxa de recuperação do imazapyr, em água e solo, foi próxima de 100%; e) a lixiviação do glyphosate nos solos foi muito baixa; e f) o imazapyr apresentou alta lixiviação, porém diferenciada entre os solos estudados, sendo essa maior no solo de textura franco-arenosa de Viçosa que no de argila de Sabará.

Palavras chave: Herbicidas, voltametria, polarografia, cromatografia, HPLC.

ABSTRACT

Glyphosate and imazapyr leaching in soils with different textures and chemical composition. II. Analytical method

Due to the scarce information available in the literature on the glyphosate and imazapyr mobility in low activity soils, which is common in the tropical countries, a laboratory study was conducted on the vertical mobility of these herbicides in two soils with different physical and chemical compositions. For studying this mobility, the soil columns with different heights were submitted to a water flux of 40 mm h⁻¹ over a 4 h period after the product applications in a

commercial dosage of 4 L ha⁻¹. The residue analyses at different depths were realized by the voltametric (polarographic) and HPLC methods for glyphosate and imazapyr respectively. Based on the results it was possible to conclude that: a) the voltametric method for glyphosate and the HPLC for imazapyr are both adequate for studying the identification and quantification of residues in water and soil; b) the boundaries of residue quantification were

¹ Recebido para publicação em 28/05/1998 e na forma revisada em 13/11/1998.

² Prof. visitante da UFRR, Campus do Cauame. CEP: 69306-210, Boa Vista/RR.

³ EMBRAPA/CNPMS. C.P. 151, CEP: 35701-970, Sete Lagoas/MG.

⁴ Prof. do Departamento de Fitotecnia da UFV. CEP: 36571-000, Viçosa/MG.

⁵ Prof. do Departamento de Química da UFV. CEP: 36571-000, Viçosa/MG.

0.4 $\mu\text{g mL}^{-1}$ and 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ for glyphosate and imazapyr respectively; c) the glyphosate recuperation rate in the soil samples (76 and 78% for Viçosa and Sabará soils, respectively) was lower than in the water sample (83%); d) the imazapyr recuperation rate in water and soil was about 100%; e) the glyphosate leaching in the

studied soils was very low; f) the imazapyr presented high leaching although differentiate between the studied soils being higher in the sandy loam texture soil of Viçosa than in the one of clay in Sabará.

Key words: Herbicides, voltametric, polarography, chromatography, HPLC.

INTRODUÇÃO

A introdução de moléculas orgânicas com características herbicidas, a partir da década de 40, para o controle das plantas daninhas, tem permitido reduções significativas nos custos de produção e aumento na produtividade das culturas. Entretanto, a preocupação com o destino dessas moléculas liberadas no ambiente tem sido objeto de muitas pesquisas.

O movimento descendente dessas moléculas, no perfil do solo, talvez seja um dos processos que mais tem chamado a atenção da sociedade, em razão da possibilidade de contaminação do lençol freático, uma das principais fontes de abastecimento dos reservatórios de água para o consumo humano e animal.

O glyphosate é um herbicida aplicado em pós-emergência, não-seletivo, de amplo espectro e com atividade sistêmica na planta (Carlisle e Trevors, 1988). Estudos sobre o comportamento do glyphosate no ambiente têm demonstrado que este é rapidamente inativado quando em contato com o solo (Sprankle *et al.*, 1975a; Torstensson e Aamisep, 1977; Glass, 1987; Newton *et al.*, 1994; Gerritse *et al.*, 1996). A baixa atividade do glyphosate no solo é proveniente das fortes ligações dessa molécula com os constituintes do solo. Tais ligações ocorrem por competição com os fosfatos inorgânicos, pelos sítios de ligação do solo (Hance, 1976; Moshier e Penner, 1978); pela formação de complexos glyphosate-cátions polivalentes-argila (McConnell e Hossner, 1985); pela interação com substâncias húmicas (Piccolo *et al.*, 1996) e pela formação de complexos metálicos insolúveis na solução do solo

(Subramaniam e Hoggard, 1988). A elevada afinidade do glyphosate por esses sítios de ligação tem justificado em muitos trabalhos a sua baixa mobilidade, levando a conclusões de que o mesmo é muito pouco lixiviado (Sprankle *et al.*, 1975b; Roy *et al.*, 1989; Sánchez-Martín *et al.*, 1994; Cheah *et al.*, 1997). Entretanto, outras pesquisas conduzidas sob condições mais favoráveis (solos arenosos, baixo conteúdo de óxidos de Fe e Al), têm demonstrado uma lixiviação significativa desse herbicida para as camadas mais inferiores do solo (Damanakis, 1976; Piccolo *et al.*, 1994).

O imazapyr é um dos herbicidas mais representativos do grupo das imidazolinonas, de amplo espectro no controle de plantas daninhas anuais e perenes, podendo ser aplicado em pré e em pós-emergência (Lee *et al.*, 1991). A atividade biológica e o seu movimento no solo são grandemente influenciados por numerosos fatores ambientais. Dentre esses fatores, tem-se demonstrado que a textura, o tipo de argila, a umidade e o pH influenciam diretamente a adsorção e, conseqüentemente, a mobilidade do imazapyr no perfil do solo (Michael e Neary, 1993; Ismail e Ahmad, 1994). Wehtje *et al.* (1987) observaram maior mobilidade do imazapyr em solos argilosos e, também, que essa mobilidade diminuiu com a redução da umidade e do pH do solo. Entretanto, resultados contrários foram observados por Vizantinopoulos e Lolos (1994), que encontraram maior mobilidade no solo com menor teor de argila. Essa diferença de mobilidade pode estar relacionada a fatores que estariam agindo sobre os fenômenos adsorptivos, como as características mineralógicas e o teor e o tipo de matéria orgânica dos solos estudados. Pusino *et al.* (1997) constataram que a adsorção do imazapyr é fortemente influenciada pelo pH e

pela carga do componente adsorvente e que, a presença de óxidos de ferro amorfo e matéria orgânica, a $\text{pH} < 5$, é efetiva na sua retenção. O outro fenômeno ainda pouco estudado é a formação de complexos metálicos que poderiam promover maior ou menor interação com a superfície das argilas. Duda *et al.* (1996), em estudos sobre a formação de complexos Cu(II)-imazapyr, observaram que esse complexo age como molécula quelante, sendo efetivo sobre uma extensa faixa de pH.

Em razão da grande variabilidade de resposta apresentada por esses produtos, quando aplicados a distintos solos, e das poucas informações encontradas na literatura, sobre o comportamento dessas moléculas em solos tropicais, desenvolveu-se o presente trabalho, com o objetivo de avaliar, através de métodos analíticos, a mobilidade vertical do glyphosate e do imazapyr em solos de diferentes texturas e composição química.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de solo provenientes das subestações da CEMIG, dos municípios de Viçosa e Sabará em Minas Gerais, foram

coletadas na camada superficial (de 0 a 20 cm), secas ao ar e passadas em peneiras de 4,0 e 2,0 mm de abertura de malha, para os ensaios de lixiviação e caracterização química, física e mineralógica, respectivamente (Tabela 1).

Foram utilizados os herbicidas glyphosate e imazapyr (Figura 1), que são inibidores da síntese de aminoácidos aromáticos (fenilalanina, tirosina e triptofan) e de cadeia ramificada (valina, leucina e isoleucina), respectivamente.

Para estudar o movimento dos herbicidas no solo, foram utilizados anéis de tubos de PVC com 1,0 e 5,0 cm de altura e 9,8 cm de diâmetro interno. As colunas com as alturas de 1,0 e 30 cm, formadas pela junção dos anéis, tiveram suas paredes internas previamente parafinadas, antes de receberem o solo, a fim de promover a formação de uma camada hidrofóbica, evitando-se, assim, a possível formação de um fluxo de água pelas paredes das colunas. Na parte inferior das colunas foram colocados discos de papel-filtro de filtragem rápida (INLAB - n° 10 - porosidade de 10 μm), de 11 cm de diâmetro e uma malha de gaze (abertura de malha de 1,0 mm), presa por elástico, objetivando reter o solo na coluna, deixando, entretanto, passagem para o lixiviado (Figura 2).

TABELA 1. Composição química, física e mineralógica das amostras dos solos.

C %	pH em $\text{H}_2\text{O}/1:2,5$	P - mg dm^{-3} -	K	Al	Ca	Mg	H+Al - $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ -	SB	CTC total	V %
<u>Viçosa</u>										
0,19	5,6	2,0	45	0,8	1,1	0,0	0,3	1,24	1,54	80,5
<u>Sabará</u>										
0,74	6,7	2,0	71	0,0	4,6	0,5	0,3	5,29	5,59	94,6
Umidade a 33 kPa	Areia		Silte		Argila		Porosidade		Classificação Textural	Minerais da Fração Argila ⁽¹⁾
	Grossa	Fina			Macro	Micro	Total			
	- dag Kg^{-1} -						%			
<u>Viçosa</u>										
43,96	43	26	17	14	23,22	32,08	55,30	franco-arenoso		Ca, Gb, Gt, Ht
<u>Sabará</u>										
26,80	14	11	31	44	22,53	27,13	49,66	argila		Ca, Gb, Gt, Ht

(1) Ca = caulinita, Gb = gibbsita, Gt = goethita e Ht = hematita.

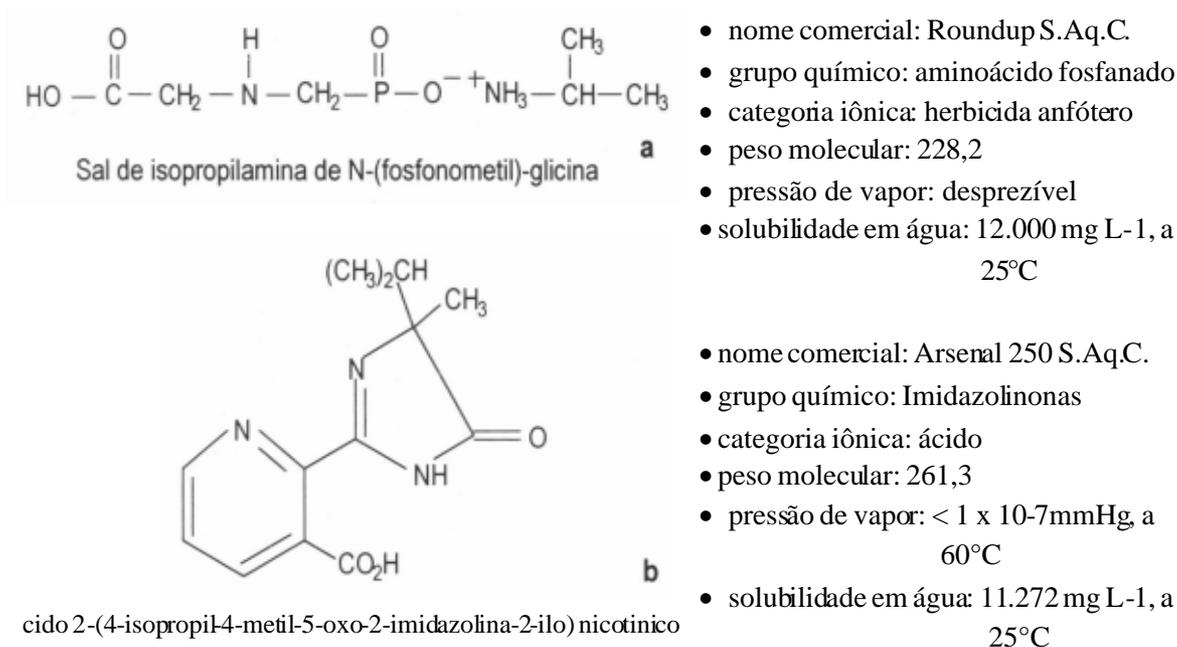


FIGURA 1. Principais características do glyphosate (a) e do imazapyr (b).

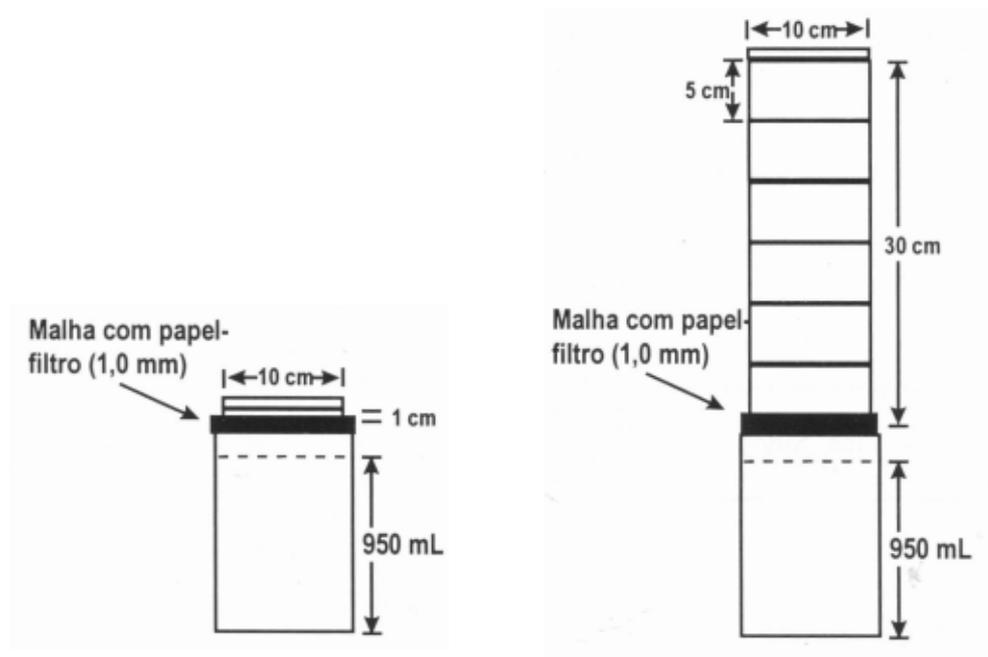


FIGURA 2. Representação esquemática das colunas usadas no estudo da lixiviação dos herbicidas glyphosate (1,0 cm) e imazapyr (30 cm).

Nas colunas, foram colocados os solos em quantidade suficiente para alcançar a altura desejada (1,0 e 30 cm) e levados para uma mesa vibratória até ser obtida uma densidade aparente de $1,2 (\pm 0,1) \text{ g cm}^{-3}$. Em seguida, as colunas contendo os materiais de solo foram colocadas em bandejas com água destilada, durante um período suficiente para que houvesse a saturação por capilaridade. Após esse período, o excesso de água foi drenado, colocando-se as colunas sobre béqueres por um período de 24 a 48 h, tempo suficiente para que a umidade do solo ficasse próximo à capacidade de campo (33 kPa). Em seguida, fez-se a aplicação do herbicida, uniformemente, por meio de uma micropulverização. A quantidade de herbicida aplicado correspondeu à dose de 4 L ha^{-1} do produto comercial Roundup e Arsenal (480 g L^{-1} de glyphosate e $266,3 \text{ g L}^{-1}$ de imazapyr, respectivamente) em uma calda de 400 L. Após a aplicação dos produtos, as colunas foram colocadas sobre recipientes de captação e levadas para um simulador de chuva, onde foram submetidas a um regime hídrico de 40 mm h^{-1} por um período de quatro horas, com o simulador sendo desligado a cada 30 min, por 5 min, até a obtenção de um volume de 950 mL de lixiviado por coluna.

Após a coleta do lixiviado, as colunas foram seccionadas nas junções dos anéis, foi retirado o solo, pesado e homogeneizado, para, em seguida, serem coletados 50 g em cada seção. As amostras de solo e de lixiviado foram submetidas aos procedimentos de extração e quantificação dos herbicidas, segundo a metodologia adotada para cada produto.

Determinação do glyphosate em amostras de água e solo

A determinação do glyphosate foi realizada no laboratório de eletroanalítica do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, MG, pela técnica voltamétrica, utilizando-se a metodologia adaptada de Friestad e Bronstad (1985).

Aparelhagem: Foi utilizado o polarógrafo da EG&G Princeton Applied Research, modelo 384B, conectado a um sistema de 3 eletrodos (Figura 3). O eletrodo de trabalho empregado foi em eletrodo de mercúrio de gota estática (SMDE). O eletrodo auxiliar utilizado consistiu de um fio de platina, sendo o de referência um eletrodo de Ag/AgCl, isolado da solução por uma ponte salina. A cela de eletrólise apresenta capacidade de 20 mL (Figura 3). A coluna cromatográfica foi um tubo de 300 mm de comprimento por 20 mm de diâmetro interno com disco-filtro de vidro e uma torneira de teflon.

Reagentes: Padrão analítico do glyphosate, grau analítico (99%); resina trocadora de cátion, DOWEX 50WX8-200, 100-200 mesh, forma clorada; soluções de ácido clorídrico 1 M; hidróxido de potássio 1 M; ácido sulfúrico 50% m/v; nitrito de sódio 0,2 M; sulfamato de amônio, 1 M. Os reagentes utilizados foram todos da Merck.

Preparo das soluções: a) solução estoque de $20 \mu\text{g mL}^{-1}$: foram dissolvidos, por aquecimento em banho-maria, 2 mg de glyphosate em 100 mL de água contendo 10 gotas de solução de ácido sulfúrico 50%. A solução é estável por pelo menos três meses, à temperatura ambiente. b) solução fortificada: com a solução estoque ($20 \mu\text{g mL}^{-1}$), foram retiradas alíquotas de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 5,0 mL e transferidas para balões de 25 mL, completando-se os volumes com HCl 1M, obtendo-se a curva-padrão com as concentrações de 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0 e $4,0 \text{ g mL}^{-1}$. Para determinar a taxa de recuperação em água e solo foram retiradas

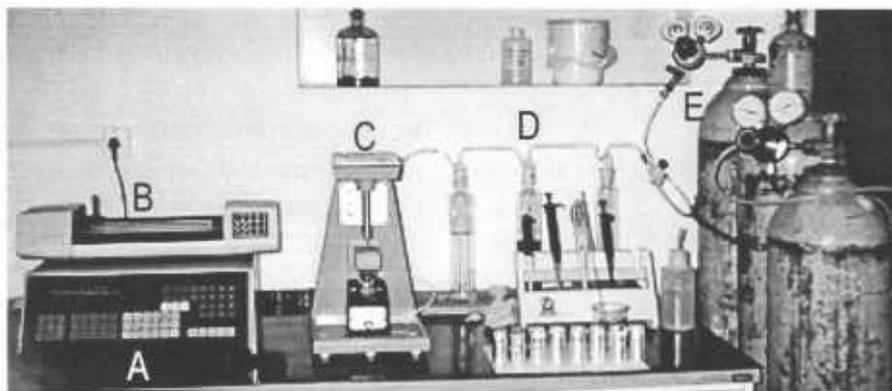
alíquotas de 5 mL da solução estoque ($20 \mu\text{g mL}^{-1}$) e transferidos para frascos contendo amostras de água e solo, obtendo-se uma concentração final de $2 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Extração: a) solo: após pesados 50 g de solo da coluna de 1,0 cm, o mesmo foi colocado no recipiente do agitador mecânico (capacidade de 500 mL) e adicionaram-se 100 mL de solução de KOH 0,5 M. O mesmo foi fechado com rolha de borracha e agitado por 15 min, Removeu-se a rolha de borracha e colocou-se em centrífuga, a 2.000 rpm por 15 min, em seguida, transferiu-se o

sobrenadante para um balão de 500 mL. Acrescentaram-se outros 100 mL de solução de KOH 0,5 M ao recipiente da centrífuga, repetindo-se o procedimento de agitação e centrifugação. O sobrenadante foi transferido ao frasco contendo a solução da primeira extração. Completou-se o

volume do balão volumétrico de 500 mL com água deionizada. b) água: filtraram-se 500 mL da amostra em papel-filtro (Whatman - filtração rápida) e ajustou-se o pH entre 10 a 11 com solução de KOH 1M.

Aparato



Cela polarográfica

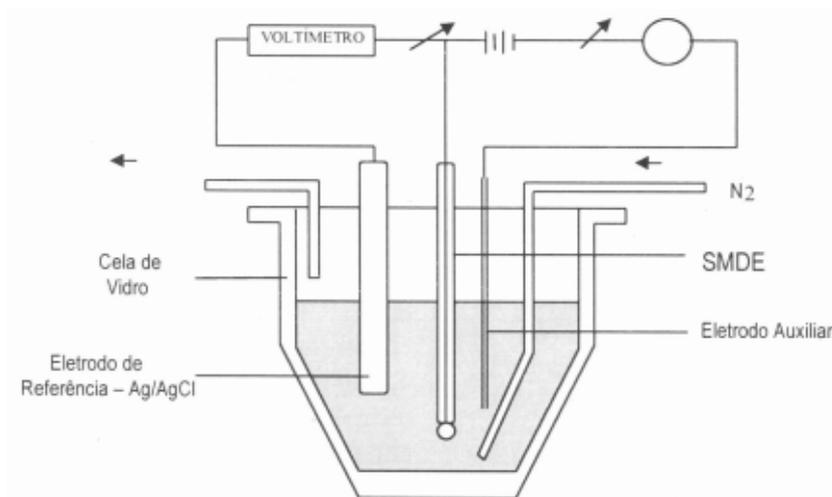


FIGURA 3. Sistema voltamétrico (acima): Polarógrafo EG&G P.A.R. modelo 384B (A), "plotter" digital (B), eletrodo gotejante de mercúrio estático modelo 303A (C), sistema de purificação (D), cilindros de N₂ (E). Esquema da cela polarográfica (abaixo): Eletrodo gotejante de mercúrio (SMDE), eletrodo Ag/AgCl.

Troca aniônica: Preparou-se a coluna cromatográfica, completando-a com 20 mL da resina DOWEX 50WX8 - 200. Lavou-se a resina com água deionizada, até alcançar de 4 a 5 cm de

altura acima do disco-filtro da coluna. Para prevenir o remoinho da resina foi pressionado um chumaço de lã de vidro sobre a superfície da resina. Próximo ao dia da análise, adicionaram-se

as amostras de água e extrato de solo na coluna. Ajustou-se o fluxo ao máximo de 2 gotas s⁻¹, até a passagem de toda a amostra (500 mL). Em seguida, lavou-se a coluna com 50 mL de solução de KOH 0,25 M e, após drenagem, com 50 mL de água deionizada. O percolado das amostras, do KOH e da água deionizada foi descartado. Em seguida, adaptou-se um frasco de 50 mL de capacidade contendo 10 mL de solução de HCl 5 M sob a saída da coluna. Com fluxo □ 0,5 gota/s, eluiu-se a coluna com 40 mL de solução de HCl 0,1 M. Transferiu-se 25 mL do filtrado para frasco de vidro escuro, com tampa de rosca, o restante

foi guardado para possível aferição. Em todas as etapas de passagem do eluado na coluna, teve-se o cuidado de não deixar o menisco atingir a superfície da resina.

Nitrosação: Para as porções de 25 mL das amostras e padrão, adicionou-se 1 mL da solução de nitrito de sódio agitou-se por 5 s e deixaram-se os frascos em repouso por 15 min. Em seguida, o excesso de nitrito foi destruído pela adição de 1 mL da solução de sulfamato de amônio. O derivativo nitrosado (Figura 4) é estável por até 10 dias, à temperatura ambiente.

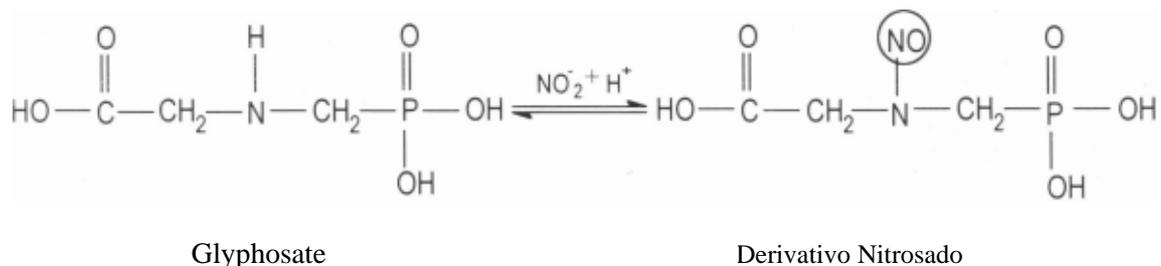


FIGURA 4. Reação de nitrosação do glyphosate para determinação voltamétrica.

Determinação voltamétrica: Colocaram-se 10 mL de HCl 1M dentro da cela polarográfica. Desoxigenou-se o sistema, borbulhando nitrogênio puro através da cela por pelo menos 4 min. Após a remoção do oxigênio, deu-se início à medição usando-se a técnica voltamétrica de onda quadrada sob as seguintes condições: início da varredura a -0,5 V; final da varredura a -0,9 V; velocidade de varredura de 2 mV s⁻¹ na direção negativa; amplitude do pulso de 100 mV; tempo de purga de 240 s. Esse procedimento foi repetido, usando-se a amostra nitrosada correspondente. Todas as amostras foram realizadas em triplicata.

Determinação do imazapyr em amostras de água e solo

A determinação do imazapyr foi realizada no laboratório de Agroquímica da EMBRAPA/Milho e Sorgo, em Sete Lagoas, MG, utilizando-se, com algumas modificações, a

técnica da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) descrita por Liu *et al.* (1992).

Aparelhagem: Cromatógrafo líquido de alta eficiência, marca Shimadzu, modelo LC 10A, adaptado com bomba LC-10AD, injetor de amostra com válvula modelo Reodyne com "loop" de 100 µL, pré-coluna marca Shimadzu, modelo Shim-Pack G-ODS(4), com diâmetro interno de 4mm x 1 cm de comprimento e coluna marca Shimadzu modelo Shim-Pack CLC-ODS (M), com diâmetro de 4,6 mm x 25 cm de comprimento, em aço inox, com partículas de 5 µm de diâmetro de poro. Todo o sistema foi controlado pelo "software" Class-LC 10A, através do controlador, modelo CBM-10A.

Balança analítica Mettler, modelo H-18 (± 0,1 mg); rotavapor Büchi HB-140 com balão de 50 mL; microseringa de 50 µL, marca SGE Científica PtY. Ltda.; papel filtro Whatman quantitativo n2 5, com 5,5 cm de diâmetro; filtro para amostras tipo Millex, com diâmetro de poro

de 0,22 μm ; membranas filtrantes Millipore-Millex HV, com diâmetro de poro de 0,45 μm .

Reagentes: Padrão analítico do imazapyr, grau analítico; metanol e acetonitrila com pureza para HPLC. Água para HPLC, purificada pelo sistema Milli-Q da Millipore. Ácido acético glacial; hidróxido de sódio, 0,5 M; ácido clorídrico 6 M; diclorometano e acetato de chumbo a 10% m/v.

Fortificação da água e do solo: a) solução-estoque: foram dissolvidos 10 mg de imazapyr em 100 mL de metanol (100 $\mu\text{g mL}^{-1}$). A partir dessa solução, foi retirada uma alíquota de 0,1 mL e transferida para um balão de 10 mL, completando-se em seguida o volume com água purificada (1 $\mu\text{g mL}^{-1}$); b) solução fortificada para amostra de água (curva-padrão em água): da solução-estoque (1 $\mu\text{g mL}^{-1}$), foram retiradas alíquotas de 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 e 1,6 mL e transferidas para balões de 10 mL, completando-se os volumes com água purificada e outra bateria em água de torneira, obtendo-se a curva com as concentrações de 5, 10, 20, 40, 80 e 160 $\mu\text{g L}^{-1}$; c) solução fortificada para amostra de solo (curva padrão no solo): da solução-estoque (100 $\mu\text{g mL}^{-1}$), foram retiradas alíquotas de 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8 mL e transferidas para balões de 10 mL, completando-se os volumes com água purificada, obtendo-se as concentrações de 250, 500, 1000, 2000, 4000 e 8000 g L^{-1} . Dessas soluções, foram retiradas alíquotas de 5 mL e transferidas para tubos de centrífuga, contendo 5 g de solo. A taxa de recuperação em água e solo foi obtida com alíquotas de 5 mL da solução-estoque (1 g mL^{-1}), sendo a solução transferida para frascos contendo 5 g das amostras, obtendo-se uma concentração final de 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Extração: Para as amostras de água, o processo constou apenas de uma filtração em filtro tipo Millex. Para as amostras de solo, adotou-se o seguinte procedimento (Figura 5):

- Pesaram-se 5 g de solo, diretamente na cubeta da centrífuga;
- Adicionaram-se 15 mL de uma solução de NaOH 0,7 M, para efetuar a extração;
- Agitaram-se as amostras por 15 min;

- Centrifugaram-se as mesmas a 3.000 rpm, durante 15 min;
- Transferiram-se 10 mL do sobrenadante para um becker;
- Ajustou-se o pH para 7,5 com HCl 6 M;
- Adicionou-se 0,5 mL de acetato de chumbo a 10%;
- Agitou-se por 1 min;
- Tornou-se a centrifugar a 3.000 rpm, por 15 min;
- Transferiu-se o sobrenadante para um béquer;
- Ajustou-se o pH para 2,5 com HCl 6 M;
- Levou-se o sobrenadante para um funil de partição;
- Fez-se a partição com diclorometano (3 x de 10 mL);
- Recolheu-se a fração orgânica em balão do rotavapor;
- Levou-se à secura no rotavapor à temperatura de 35°C;
- Retomou-se a amostra com 5 mL da fase móvel;
- Filtrou-se e injetou-se imediatamente no HPLC.

Fase móvel para o HPLC: Preparou-se uma solução contendo a seguinte mistura: 90 mL de acetonitrila, 660 mL de água para HPLC purificada, 10 mL de ácido acético e 240 mL de metanol. Em seguida, a solução foi filtrada em um conjunto de papel-filtro e membrana filtrante sob vácuo.

Condições de análise do HPLC: Tanto para as curvas-padrão, quanto para as amostras de água e de solo, as condições do HPLC foram: temperatura da coluna: 40°C; pressão das bombas: 155 psi; fluxo da fase móvel: 1 mL min^{-1} ; lâmpada do detector UV-VIS: deutério; comprimento de onda (λ) do detector: 240 nm; tempo de retenção: 10 min; fase móvel: acetonitrila: água: ácido acético: metanol (90:660:10:240).

Quantificação: Para a quantificação do resíduo do imazapyr nas amostras de água e solo, foi utilizada a técnica de estimativa da concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$), com base nas respostas

obtidas com o padrão analítico, na curva-padrão, em água purificada, após ajuste dos dados da resposta do detector do HPLC (altura), em função das doses do imazapyr

($\mu\text{g L}^{-1}$), a um modelo de regressão linear, pelo método da minimização da soma dos quadrado dos desvios (Mulholland e Hibbert, 1997).

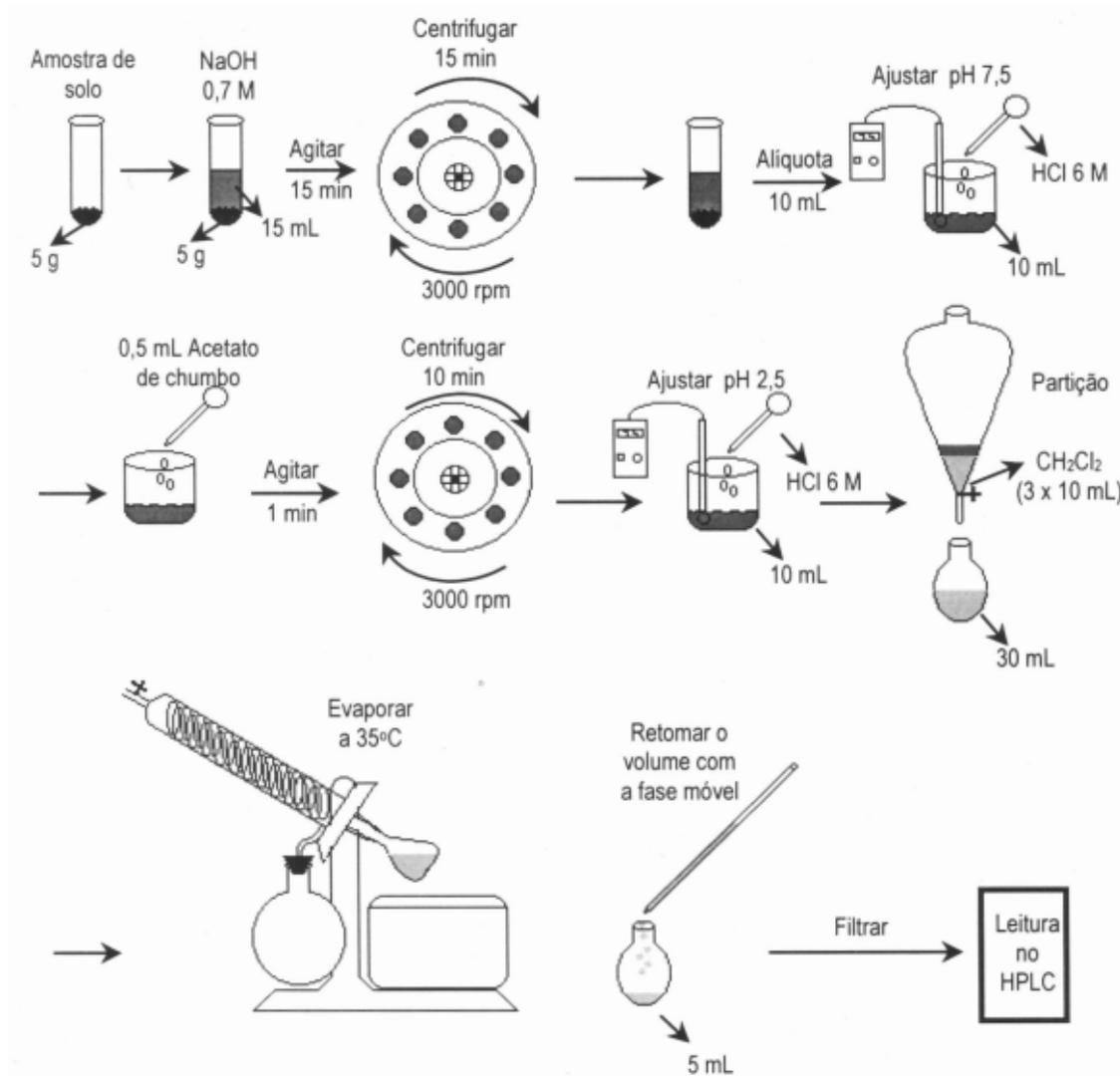


FIGURA 5. Representação esquemática dos procedimentos para extração do imazapyr em amostra de solo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se, pela Figura 6, que o glyphosate nitrosado apresenta curva corrente/potencial bem definida, com um pico obtido no potencial de $-0,76 \pm 0,02$ V. A ausência de um pico no tratamento branco (HCl + NaNO_2) indica que a purga com N_2 por 240 s e a adição de

1,0 mL de sulfamato de amônio foram suficientes para a remoção do oxigênio e do excesso de nitrito das amostras, respectivamente.

A curva de calibração (Figura 7), obtida mediante ajuste de uma função de regressão à resposta do polarógrafo (Corrente, nA) em soluções com diferentes concentrações do derivativo nitrosado do glyphosate (Figura 6),

indica um comportamento linear com elevada qualidade de ajuste ($r^2 = 0,9988$). Tais resultados asseguram boa confiabilidade na identificação e quantificação de resíduos de glyphosate com o primeiro ponto da curva de calibração sendo de $0,4 \mu\text{g mL}^{-1}$. Segundo Bronstad e Friestad (1976) e Friestad e Bronstad (1985), o método

voltamétrico é de realização rápida e aplicável a um amplo espectro de amostras, cujo limite inferior de detecção considerado é aquele em que a menor concentração do derivativo nitrosado seja capaz de formar um pico de corrente em função do potencial, bem definida.

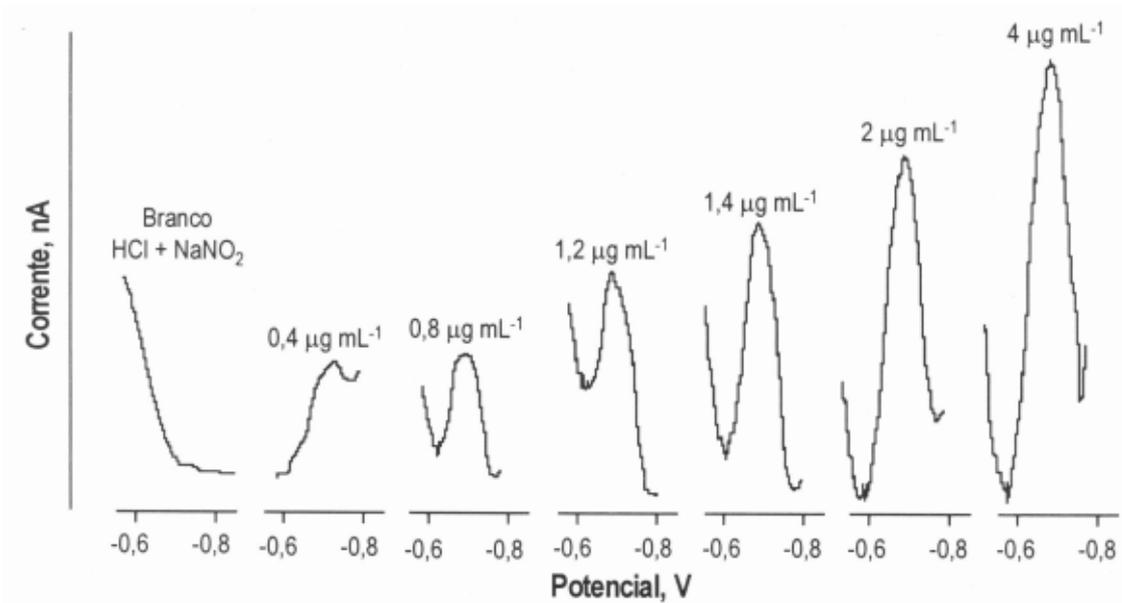


FIGURA 6. Voltamogramas de soluções com diferentes concentrações do glyphosate.

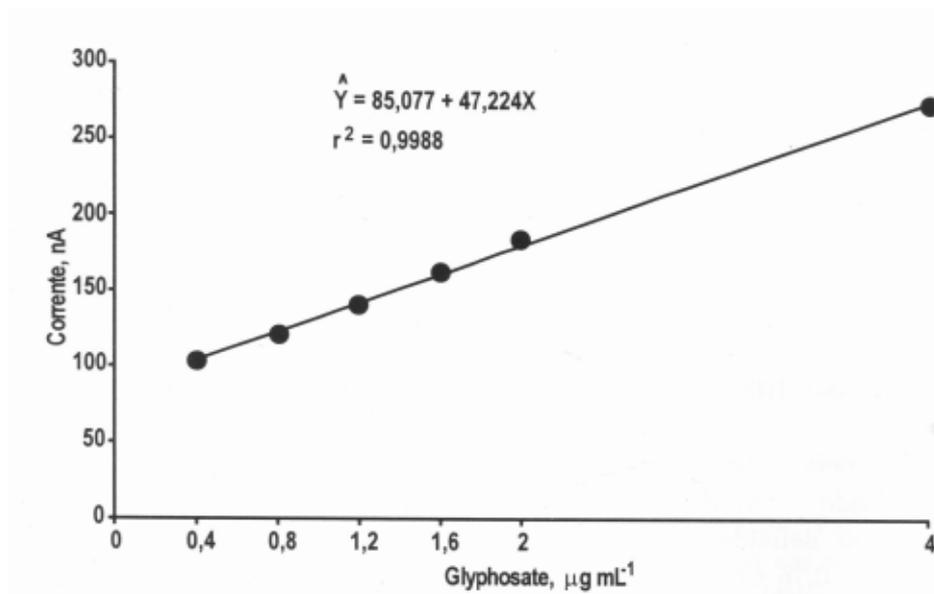


FIGURA 7. Curva de calibração em água obtida por doses crescentes do glyphosate.

Os dados da Figura 8 mostram a taxa de recuperação, em percentagem, do glyphosate em amostras de água e solo fortificadas com $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ da solução-padrão. A recuperação nas amostras de solo mostraram-se similares (76 e 78% para os solos de Viçosa e Sabará, respectivamente), sendo estas menores que a

amostra de água (83%). A menor recuperação observada nas amostras de solo é atribuída a adsorção do glyphosate aos constituintes do solo. Segundo Glass (1983 e 1987), em estudos sobre a adsorção do glyphosate pelo solo, foi observada uma rápida adsorção dessa molécula às várias frações de argila e matéria orgânica.

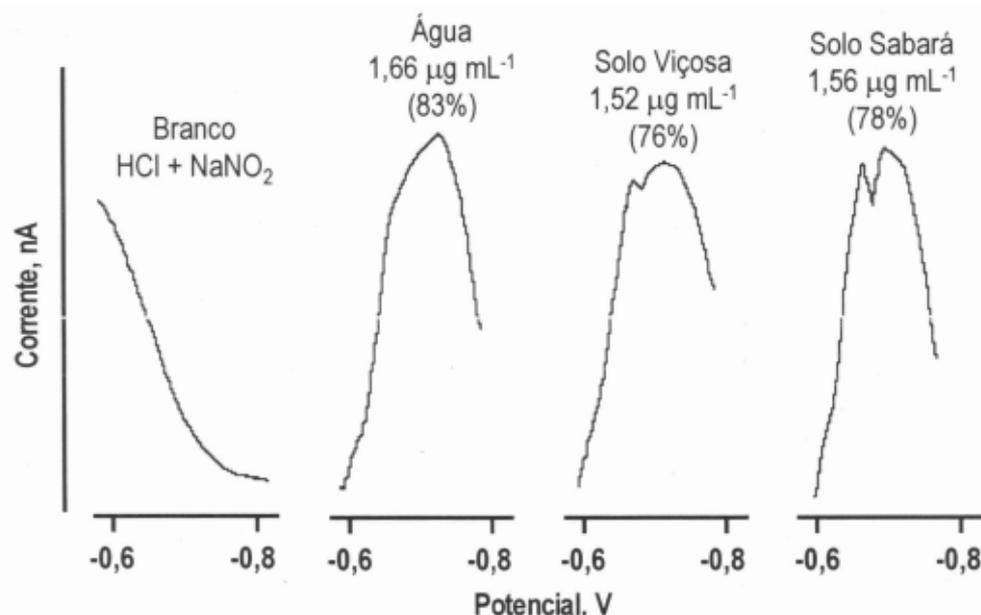


FIGURA 8. Voltamogramas do glyphosate extraídos de amostras de água e solo, fortificados com 2 g mL^{-1} da solução padrão do glyphosate, e suas respectivas concentrações e percentagens de recuperação.

A concentração do glyphosate nas amostras de solo e no lixiviado da coluna de 1 cm são apresentados na Figura 9. Observa-se, por esses resultados, elevada retenção dessas moléculas no solo, cuja concentração na camada de 1 cm foi de $11,2$ e $9,14 \mu\text{g mL}^{-1}$, para os solos de Viçosa e de Sabará, respectivamente. Tais concentrações representam mais de 50% do produto aplicado na superfície do solo. Essa elevada capacidade do glyphosate ser adsorvido pelo solo, é explicada em parte, pelo seu caráter anfótero (Figura 1), resultando em sua baixa mobilidade, o que justifica as baixas concentrações no lixiviado ($0,47$ e $0,36 \mu\text{g mL}^{-1}$, para Viçosa e Sabará, respectivamente). Resultados semelhantes foram obtidos por

Bowmer (1982), em estudos sobre a dissipação do glyphosate em canais de irrigação.

Segundo Sprankle *et al.* (1975a), o glyphosate apresenta as seguintes constantes de dissociação, 2,0; 2,6; 5,6 e 10,6. Assim, a um $\text{pH} < 2$ o glyphosate tem carga líquida positiva; de $\text{pH} 2$ a 2,6 tem carga zero (PCZ = ponto de carga zero); e, acima do $\text{pH} 2,6$, tem carga líquida negativa que aumenta com o aumento de pH . Com base nessas propriedades, verifica-se que a diferença de pH entre os dois solos (Tabela 1) contribuiu para a pequena diferença de concentração nos solos estudados (Figura 9). Sob condições menos ácidas (solo de Sabará), a força de repulsão entre a superfície das argilas e a molécula do glyphosate é maior. Esse

comportamento é resultado do aumento de cargas elétricas negativas na molécula, o que proporciona maior mobilidade para as camadas inferiores do solo. No solo de Viçosa, onde foi observado um pH mais ácido, a atuação das forças de adsorção mostraram-se mais intensas. Nessas condições de menor repulsão das cargas dos colóides à molécula do glyphosate, houve aumento da atração, decorrente, provavelmente, das forças de van der Waals, pela atração por pontes de hidrogênio entre o herbicida e a superfície hidratada da argila, assim como o de grupos carboxílicos, cetônicos ou aminos da matéria orgânica e ainda, pela complexação com os íons

metálicos Fe^{+++} e Al^{+++} , que pode, assim, justificar essa menor lixiviação no solo de Viçosa. A atuação dessas forças adsorptivas são significativas nos processos de inativação do glyphosate no solo, sendo que a maior ou menor variação da adsorção entre solos é resultante de suas diferenças físicas, químicas e mineralógicas (McConnell e Hossner, 1985; Miles e Moye 1988; Picollo *et al.*, 1994 e Gerritse *et al.*, 1996). Trabalhos desenvolvidos por Souza (1994) confirmaram a importância dessas variações nos fenômenos de adsorção do glyphosate em alguns solos

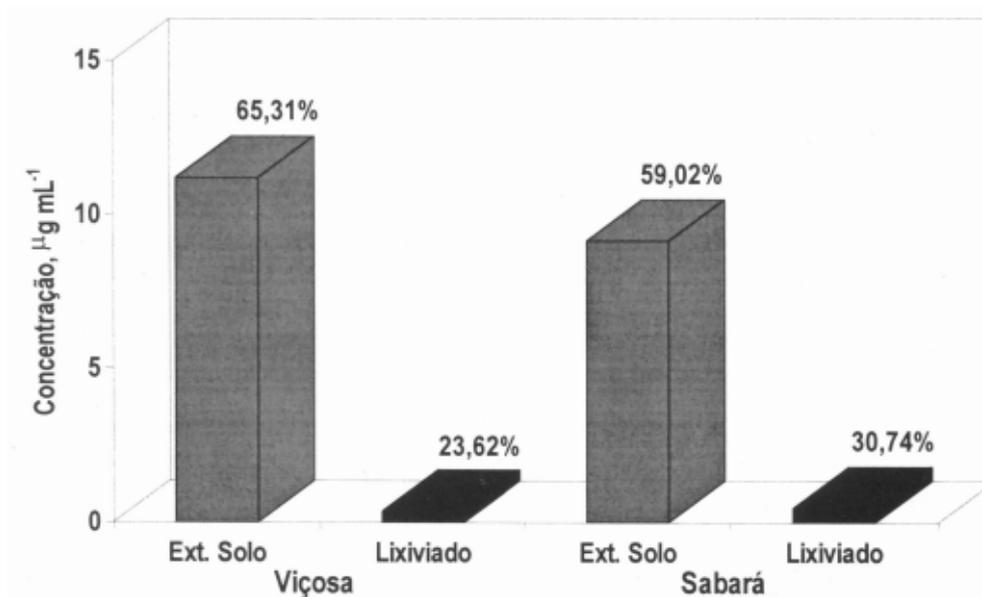


FIGURA 9. Concentração do glyphosate nas amostras de solo e lixiviado da coluna de 1 cm, e suas respectivas percentagens em relação ao conteúdo de glyphosate aplicado no solo.

Na Figura 10, são observados os cromatogramas de HPLC em soluções com diferentes concentrações do imazapyr. A identificação dessa molécula em água purificada, nas concentrações de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ a $160 \mu\text{g L}^{-1}$, mostrou excelente resposta do detector, com picos bem definidos no tempo de $7,88 \pm 0,02$ min. Esse comportamento obtido na curva-padrão em água purificada repetiu-se nas curvas em água de

torneira e nas amostras de solo. Tais respostas associadas aos altos valores de coeficiente de determinação ($r^2 > 0,98$), apresentados na Figura 11, dão um indicativo não somente a sensibilidade e especificidade do método cromatográfico (HPLC), como também do bom desempenho no processo de preparação da amostra até sua injeção no cromatógrafo (Figura 5).

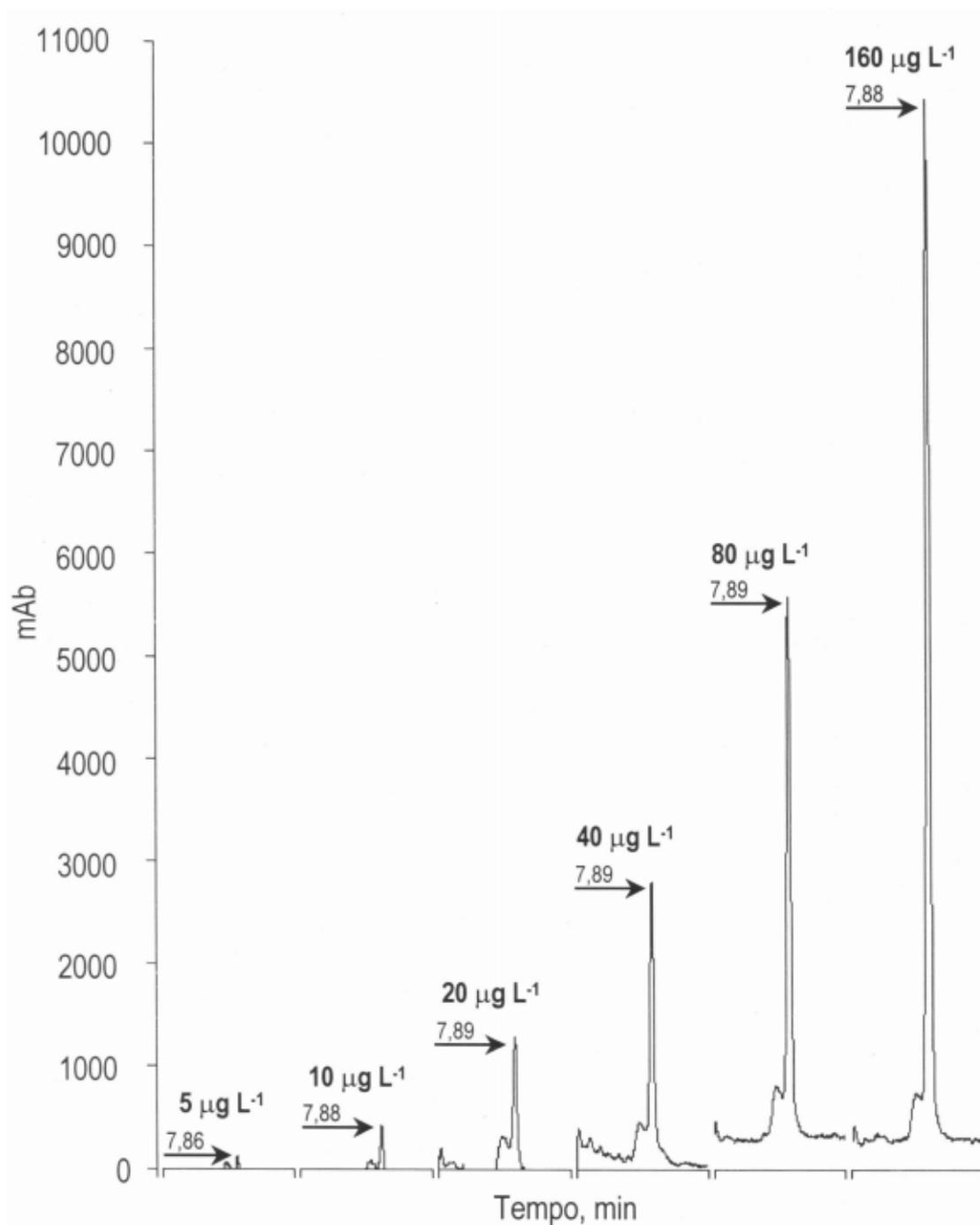


FIGURA 10. Cromatogramas de HPLC em soluções com diferentes concentrações do imazapyr.

A taxa de recuperação do imazapyr nas amostras de água e de solo são apresentadas na Tabela 2. Observa-se, por esses dados, que o percentual de recuperação do imazapyr nas amostras foram muito próximos de 100%, apresentando também baixos valores no

desvio-padrão (s). Tais resultados indicam que a metodologia adotada de preparo da amostra e extração do herbicida foi satisfatório permitindo uma maior segurança nas inferências apresentadas.

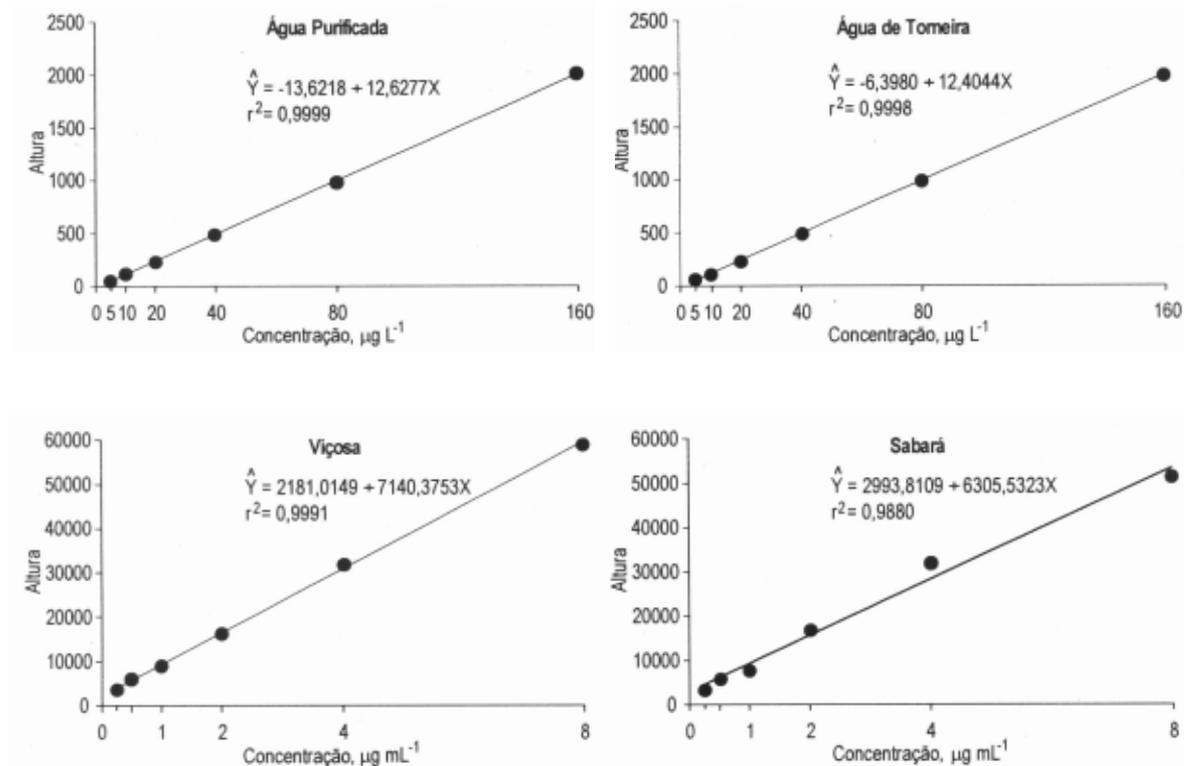


FIGURA 11. Curvas de calibração do imazapyr obtidas em água purificada, água de torneira, solo de Viçosa e solo de Sabará. (média de duas repetições)

TABELA 2. Taxa de recuperação de 1 µg mL⁻¹ do imazapyr em amostra de água de torneira e solos de Viçosa e Sabará

Repetição	Recuperação Água		Recuperação Viçosa		Recuperação Sabará	
	µg mL ⁻¹	%	µg mL ⁻¹	%	µg mL ⁻¹	%
1	1,0109	101,09	1,0051	100,51	1,0881	108,81
2	1,0033	100,33	0,9376	93,76	1,0335	103,35
3	0,9822	98,22	0,9525	95,25	0,9950	99,50
Média (m)	0,9988	99,88	0,9651	96,51	1,0389	103,89
Desvio-Padrão (s)	0,0149	1,49	0,0355	3,55	0,0468	4,68

De acordo com a Figura 12, verifica-se que o imazapyr apresentou uma lixiviação diferenciada entre os solos estudados, sendo esta maior no solo franco-arenoso de Viçosa.

Observa-se, ainda, que, em razão dessa maior mobilidade no solo de Viçosa, houve um aumento da concentração com o aumento da profundidade,

o que resultou em altas concentrações no lixiviado ($0,45 \text{ g mL}^{-1}$).

Em razão da presença do ácido carboxílico e das funções básicas do anel imidazolinona, a molécula do imazapyr exibe dois sítios de protonação: o nitrogênio do anel

imidazolinona e o grupo carboxil, que se dissociam com valores de pK_a de 1,9 e 3,6, respectivamente (Wepplo, 1991). Assim, dependendo do pH, o imazapyr pode se apresentar na solução do solo nas formas catiônicas, neutras e aniônicas (Pusino *et al.*, 1997).

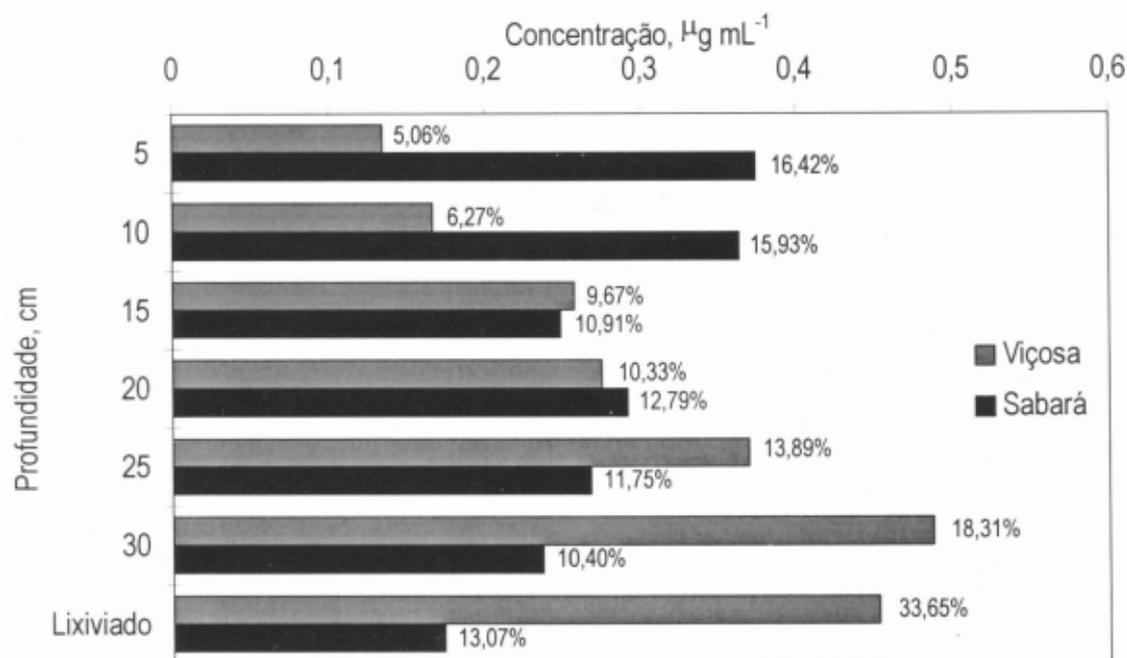


FIGURA 12. Concentração do imazapyr nas amostras de solo, em diferentes profundidades, e no lixiviado da coluna de 30 cm, e suas respectivas percentagens em relação ao conteúdo de imazapyr aplicado no solo franco-arenoso de Viçosa e argila de Sabará. (média de duas repetições).

Uma vez que os solos estudados se encontram a pH maiores que 3,6 (5,6 e 6,7 para Viçosa e Sabará, respectivamente), apenas a forma aniônica está disponível na solução do solo. Portanto, essa diferença de mobilidade (Figura 12) é resultante das diferenças físicas e químicas apresentadas por esses solos (Tabela 1). Observa-se, na Tabela 1, que o solo de Sabará apresentou os mais altos valores de matéria orgânica (0,74% C), soma de base ($5,29 \text{ cmolc dm}^{-3}$), capacidade de troca de cátions (5,59 CTC total), saturação de bases (94,6% V) e argila (44 dag kg^{-1}), indicando que, pela natureza dos seus efeitos no complexo de troca do solo, o

conjunto dessas características contribuiriam para sua maior retenção nas profundidades iniciais (5 e 10 cm), resultando em menores concentrações no lixiviado ($0,17 \text{ µg mL}^{-1}$). Sabe-se, no entanto, que a adsorção do imazapyr, em solos cujo pH da fase miscível encontra-se acima do PCZ do solo e da própria molécula, não ocorre por troca iônica e, sim, por forças não-iônicas (van der Waals, pontes de hidrogênio), que atuam em maior ou menor intensidade, de acordo com as variações físicas, químicas e mineralógicas desses solos (Pusino *et al.*, 1997).

Em razão da dissociação do íon H^+ do grupo carboxílico e do anel imidazolinona, o

imazapyr passa a apresentar, predominantemente, carga negativa e, nessa forma, há uma preferência em interagir com outras substâncias, sítios positivos da matéria orgânica e cátions metálicos (Ca⁺⁺ Mg⁺⁺, Cu⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Al⁺⁺⁺), que promoveriam um resíduo de carga líquida positiva no complexo, o que aumentaria a sua interação com a superfície das argilas do solo. Vizantinopoulos e Lolos (1994), estudando a persistência e lixiviação do imazapyr em dois solos com diferentes características físicas e químicas, verificaram elevada mobilidade dessa molécula nesses solos, sendo as diferenças de persistência e mobilidade apresentadas decorrentes, principalmente, do teor de argila e do conteúdo de matéria orgânica.

LITERATURA CITADA

- BOWMER, K. Residues of glyphosate in irrigation water. *Pestic. sci.*, v.13, p.623-638, 1982
- BRONSTAD, J.O., FRIESTAD, H.O. Method for determination of glyphosate residues in natural waters based on polarography of the N-nitroso derivative. *Analyst*, v.101, p.820-824, 1976.
- CARLISLE, S.M., TREVORS, T. Glyphosate in the environment. *Water air soil pollut.*, n.39, p.409-420, 1988.
- CHEAH, U., KIRKWOOD, C.R., LUM, K. Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. *Pestic. sci.*, v.50, p.53-63, 1997.
- DAMANAKIS, M.E. Behaviour of glyphosate in the soil (adsorption, leaching and degradation). *Ann. Inst. phytopathol. Benaki*, v.11, p.153-167, 1976.
- DUDA, A.M., DYBA, M., KOZLOWSKI, H. *et al.* Copper(II) complexes of the imidazolinone herbicide imazapyr. *J. agric. food chem.*, v.44, n.11, p.3698-3702, 1996.
- FRIESTAD, H.O., BRONSTAD, J.O. Improved polarographic for determination of glyphosate herbicide in crops, soil, and water. *J. assoc. off. anal. chem.*, v.68, n.1, p.76-79, 1985.
- GERRITSE, R.G., BELTRAN, J., HERNANDEZ, F. Adsorption of atrazine, simazine, and glyphosate in soil of the Gngangara Mound, Western Australia. *Aust. j. soil res.*, n.34, p.599-607, 1996.
- GLASS, R.L. Liquid chromatographic determination of glyphosate in fortified soil and water samples. *J. agric. food chem.*, v.31, n.2, p.280-282, 1983.
- GLASS, R.L. Adsorption of glyphosate by soils and clay minerals. *J. agric. food chem.*, v.35, n.4, p.497-500, 1987.
- HANCE, R.J. Adsorption of glyphosate by soils. *Pest sci.*, v.7, p.363, 1976.
- ISMAIL, B.S., AHMAD, A.R. Attenuation of the herbicidal activities of glufosinate-ammonium and imazapyr in two soils. *Agric. ecosyst. environ.*, v.47, p.279-285, 1994.
- LEE, A., GATTERDAM, P.E., CHIU, T.Y. *et al.* Plant metabolism. In: SHANER, D.L., O'CONNOR, S.L. (Eds.). *The imidazolinone herbicides*, Florida: CRC Press, Inc., 1991. p.151-165.
- 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.

- McCONNELL, J.S., HOSSNER, L.R. pH-dependent adsorption isotherms of glyphosate. **J. agric. food chem.**, v.33, n.6, p.1075-1078, 1985.
- MICHAEL, J.L., NEARY, D.G. Herbicide dissipation studies in southern forest ecosystems. **Environ. toxicol. chem.**, v.12, p.405-410, 1993.
- MILES, C.J., MOYE, A. Extraction of glyphosate herbicide from soil and clay minerals and determination of residues in soil. **J. agric. food chem.**, v.36, n.3, p.486-491, 1988.
- MOSHIER, L.J., PENNER, D. Factors influencing microbial degradation of ¹⁴C-glyphosate to ¹⁴CO₂ in soil. **Weed sci.**, v.26, n.6, p.686-691, 1978.
- MULHOLLAND, M., HIBBERT, D.B. Linearity and the limitations of least squares calibration. **J. chromatogr. A**, v.792, p.7382, 1997.
- NEWTON, M., HORNER, L.M., COWELL, J.E. *et al.* Dissipation of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in North American forests. **J. agric. food chem.**, v.42, n.8, p.1795-1802, 1994.
- PICCOLO, A., CELANO, G., ARIENZO, M. *et al.* Adsorption and desorption of glyphosate in some European soils. **J. environ. sci. health, Part B**, n.6, p.1105-1115, 1994.
- PICCOLO, A., CELANO, G., CONTE, P. Adsorption of glyphosate by humic substances. **J. agric. food chem.**, v.44, n.8, p.2442-2446, 1996.
- PUSINO, A., PETRETTO, S., GESSA, C. Adsorption and desorption of imazapyr by soil. **J. agric. food chem.**, v.45, n.3, p.1012-1016, 1997.
- ROY, D.N., KONAR, S.K., BANERJEE, S. *et al.* Persistence, movement, and degradation of glyphosate in selected Canadian Boreal forest soil. **J. agric. food chem.**, v.37, n.2, p.437-440, 1989.
- SANCHEZ-MARTIN, M.J., CRISANTO, T., ARIENZO, M. *et al.* Evaluation of the mobility of C¹⁴-labelled pesticides in soils by thin layer chromatography using a linear analyser. **J. environ. sci. health, Part B**, n.3, p.473-484, 1994.
- SPRANKLE, P., MEGGITT, W.F., PENNER, D. Rapid inactivation of glyphosate in the soil. **Weed sci.**, v.23, n.3, p.224-228, 1975a.
- SPRANKLE, P., MEGGITT, W.F., PENNER, D. Adsorption, mobility, and microbial degradation of glyphosate in the soil. **Weed sci.**, v.23, n.3, p.229-234, 1975b.
- SOUZA, A. P. de. **Atividade do oxyfluorfen, 2,4D e glifosate, em solos de diferentes texturas na presença e na ausência de composto orgânico.** Viçosa, MG: UFV, 1994. 71p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 1994.
- SUBRAMANIAM, V., HOGGARD, P.E. Metal complexes of glyphosate. **J. agric. food chem.**, v.36, n.6, p.1326-1329, 1988.
- TORSTENSSON, N.T.L., AAMISEPP, A. Detoxification of glyphosate in soil. **Weed res.**, n.47, p.209-212, 1977.
- VIZANTINOPOULOS, S., LOLOS, P. Persistence and leaching of the herbicide imazapyr in soil. **Bull. environ. contam. toxicol.**, v.52, p.404-410, 1994.
- WEHTJE, G., DICKENS, R., WILCUT, W.J. *et al.* Sorption and mobility of sulfometuron

and imazapyr in five Alabama soils. **Weed sci.**, v.35, n.6, p.858-864, 1987.

WEPPLO, P.J. Chemical and physical properties

of the imidazolinones. In: SHANER, D.L., O'CONNOR, S.L. (Eds.). **The imidazolinone herbicides**, Florida: CRC Press, Inc., 1991. p.15-20.