



**Potencial de contaminação de solos da região de São José do Rio Preto (SP) pelo herbicida Halossulfurom Metílico.**

*Soil contamination potential of the São José do Rio Preto (SP) region by the herbicide Halossulfuron Methyl.*

*Potencial de contaminación de suelos de la región de São José do Rio Preto (SP) por el herbicida Halosulfurom Metílico.*

**Gabriela Byzynski**

Dra. Química, UFSCAR, Brasil.  
Pós doutorando em Química, IQ, UNESP, Brasil.  
gabi.byzynki@gmail.com

**Flávio Fernando Manzini**

Professor Doutor, UNESP, Brasil.  
fmanzin@ibilce.unesp.br



#### RESUMO

O halossulfurom metílico é um herbicida comumente utilizado em atividades agrícolas no estado de São Paulo, sendo de vital importância o estudo de sua capacidade de adsorção em solos. O processo de adsorção pode indicar a permanência desse composto no solo ou a contaminação de corpos de água superficiais e subterrâneas. Assim, quatro amostras de solos, de diferentes culturas (horta residencial, milho, cana-de-açúcar, tomate) foram caracterizados em relação aos parâmetros granulométricos e químicos, como pH, teor de matéria orgânica e capacidade de troca de cátions. O comportamento de ionização do herbicida, em diferentes condições de pH, foi determinado, sendo possível determinar o valor do  $pK_a$  do composto. As isotermas do herbicida nos solos apresentam um coeficiente de absorção aparente ( $K_d$ ) entre 3,66 e 32,86 mL g<sup>-1</sup>. O herbicida apresenta fraca adsorção na horta e nos solos de cana-de-açúcar e moderada adsorção nos demais solos. A adsorção apresenta correlação negativa com pH e teor de matéria orgânica e correlação positiva com o teor de argila e capacidade de troca de cátions. Assim, é possível que o herbicida seja mais adsorvido nos componentes inorgânicos do solo do que nos orgânicos. Valores de coeficientes de adsorção maiores expressam a permanência no composto no solo por maior tempo. Por outro lado, valores de coeficiente de adsorção menores predizem que o composto pode contaminar águas superficiais e subterrâneas.

**PALAVRAS-CHAVE:** halossulfurom metílico, isoterma linear, adsorção em solos, análises químicas de solos

#### ABSTRACT

*Halosulfuron Methyl is an herbicide commonly used in agricultural activities in the São Paulo state, being of vital importance the study of its adsorption capacity in soils. The adsorption process can indicate the permanence of this compound in the soil or the contamination of surface water bodies and groundwater. Thus, four soil samples from different crops (garden, labyrinth, sugar cane, tomato) were characterized in relation to granulometric and chemical parameters, such as pH, organic matter content and cation exchange capacity. The ionization behavior of the herbicide under different pH conditions was determined and it was possible to define the  $pK_a$  value of the compound. The herbicide isotherms in soils show an apparent absorption coefficient ( $K_d$ ) between 3.66 and 32.86 mL g<sup>-1</sup>. The herbicide presents poor adsorption in the garden soil and in the sugarcane soil and moderate adsorption in the other soils. The adsorption presents a negative correlation with pH and organic matter content and positive correlation with clay content and cation exchange capacity. Thus, it is possible that the herbicide is more adsorbed on inorganic soil components than on organic ones. Higher adsorption coefficient values express the permanence of the compound in the soil for a longer time. On the other hand, lower adsorption coefficient values predict that the compound can contaminate surface and groundwater.*

**KEY-WORDS:** halosulfuron methyl, linear isotherm, soil adsorption, soil chemical analysis

#### RESUMEN

*El halosulfurom metílico es un herbicida comúnmente utilizado en actividades agrícolas en el estado de São Paulo, siendo de vital importancia el estudio de su capacidad de adsorción en suelos. El proceso de adsorción puede indicar la permanencia de ese compuesto en el suelo o la contaminación de cuerpos de aguas superficiales y subterráneas. Así, cuatro muestras de suelos, de diferentes cultivos (huerta, laberinto, caña de azúcar, tomate) se caracterizaron en relación a los parámetros granulométricos y químicos, como pH, contenido de materia orgánica y capacidad de intercambio de cationes. El comportamiento de ionización del herbicida, en diferentes condiciones de pH, fue determinado, siendo posible determinar el valor del  $pK_a$  del compuesto. Las isotermas del herbicida en los suelos presentan un coeficiente de absorción aparente ( $K_d$ ) entre 3,66 y 32,86 mL g<sup>-1</sup>. El herbicida presenta una débil adsorción en la huerta y en los suelos de caña de azúcar y moderada adsorción en los demás suelos. La adsorción presenta correlación negativa con pH y contenido de materia orgánica y correlación positiva con el contenido de arcilla y capacidad de intercambio de cationes. Así, es posible que el herbicida sea más adsorbido en los componentes inorgánicos del suelo que en los orgánicos. Los valores de coeficientes de adsorción mayores expresan la permanencia en el compuesto en el suelo por mayor tiempo. Por otro lado, valores de coeficiente de adsorción menores predice que el compuesto puede contaminar aguas superficiales y subterráneas.*

**PALABRAS-CLAVE:** halosulfurom metílico, isoterma lineal, adsorción en suelos, análisis químicos de suelos.

## INTRODUÇÃO

O uso de pesticidas, sem dúvida, contribuiu para o aumento da produtividade agrícola. O consumo de pesticidas como a variabilidade aumentou nos últimos anos. No entanto condições inadequadas de armazenamento e transporte desses compostos, além do uso indiscriminado e sem orientação correta, são responsáveis por sérios problemas, incluindo o acúmulo de grandes resíduos com prejuízo à saúde do ser humano. Comportamento de pesticidas é definido como a forma como suas moléculas agem em determinado ambiente. Processos como adsorção e dessorção são incluídos no comportamento dos agrotóxicos e é importante para o conhecimento de segurança ambiental através da seletividade e migração de moléculas ou íons no solo. Esses processos ocorrem na superfície do solo, por exemplo (CRITTER & AIROLDI, 2003). Este comportamento no solo e na água é regulado pelas propriedades dos compostos, pelo ambiente e pelas condições climáticas (TOMLIM, 1994).

Existem diversos estudos sobre a determinação de pesticidas em água, utilizando diferentes técnicas analíticas como imunoensaios e bioensaios [AYANO et al., 2004; ISHIMITSU et al., 2002], cromatografia líquida acoplada à microextração da fase sólida (HIRAYAMA et al., 2005) e com membrana de diálise, para estudar a competição de sorção de íons selênio entre várias fases minerais (MULLER & ABDELOUAS, 2012). O comportamento de diferentes moléculas de pesticidas já é de conhecimento comum (FILIPE et al., 2013; OLIVER et al., 2013; TIKTAK et al., 2012; WERNER et al., 2013; ZHENG et al., 2012). No entanto, há poucos estudos sobre o halossulfuron metílico (pesticida), principalmente para melhor entender seu comportamento adsorptivo em solos. Kuwatshuka e Yamamoto, (HOMENZUKA & YAMAMOTO, 1997) relataram que não há correlações entre o coeficiente de sorção e argila ou com capacidade de troca catiônica de sete diferentes solos japoneses.

O halossulfuron metílico (ácido 3-cloro-5-(4,6-dimetoxipirimidina-2-carbamil-sulfonil) 1-metilpirazol-4-carboxílico) (Figura 1) é um herbicida do grupo químico sulfoniluréias, que são compostos voláteis e, se comparado a outros herbicidas, são utilizados em concentrações mais baixas, sendo rapidamente degradáveis no solo. Esses compostos são fracamente adsorvidos no solo, mostrando uma diminuição da sorção com o aumento do pH, resultante da adição de espécies aniônicas em solução. A mobilidade das sulfoniluréias, na solução do solo, está relacionada ao pH, geralmente com o alto coeficiente de partição octanol / água ( $K_{ow}$ ) e baixa solubilidade relativa na água, resultando em alto potencial de mobilidade. O tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) no solo é de 51 dias, com solubilidade de  $1,6 \times 10^3 \text{ mg L}^{-1}$ . Este herbicida é de ácido fraco, com  $pK_a = 3,44$ , a  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ , com característica polar ( $\log K_{ow} = -0,0186$ ) e não sofre bioacumulação (TOMLIM, 1994).

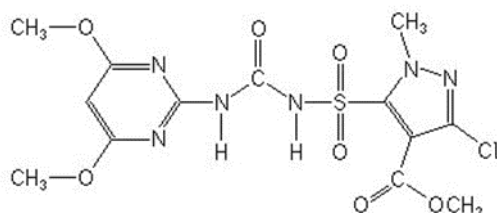


Figura 1: fórmula química estrutural do herbicida halossulfurom metílico

## OBJETIVO

Sabendo que existem poucos estudos sobre a sorção de halossulfurom metílico e a importância deles para a preservação ambiental e a saúde humana, o objetivo deste trabalho é avaliar a sorção do herbicida halossulfurom metílico em quatro diferentes solos brasileiros. A segunda parte deste trabalho é conhecer qual componente do solo é mais importante na adsorção e, para obter esses resultados, a correlação do coeficiente de sorção ( $K_d$ ) com alguns atributos químicos do solo e teor de argila. Os solos utilizados foram os Argissolos da região de São José do Rio Preto, no estado de São Paulo, Brasil, provindos de diferentes culturas horta, milho, cana-de-açúcar, tomate

## METODOLOGIA

Os reagentes utilizados foram de grau analítico. O halossulfurom metílico foi adquirido de Sigma-Aldrich Riedel-de Hæn com uma pureza de 98% e utilizado sem prévia purificação. Uma solução estoque de  $1,90 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  foi preparada em água e usada em todos os experimentos. Amostras com concentrações mais baixas foram obtidas da solução estoque original por diluição.

Quatro amostras de solos de diferentes locais da cidade de São José do Rio Preto, no estado de São Paulo, foram coletadas (0 - 20 cm de profundidade), classificadas por OLIVEIRA, 1999 como sendo do tipo ultissolos. Estas amostras de solo foram coletadas de diferentes culturas agrícolas: solo 1 (horta residencial); solo 2 (milho); solo 3 (cana de açúcar); solo 4 (tomate) (SILVA, 1999). Estas amostras foram secas ao ar e peneiradas através de uma peneira de 2 mm.

Para o fracionamento granulométrico das amostras de solo foram utilizadas as metodologias de pipetagem e peneiramento sugeridas por SUGUIO, 1973.

A determinação do pH foi realizada pelo método potenciométrico em solução de cloreto de cálcio ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) (SILVA, 1999). O teor de matéria orgânica nos solos foi determinado pelo método volumétrico de oxidação, com dicromato de potássio ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) e sulfato ferroso amoniacal ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) em meio ácido (CAMARGO et al., 2009).



A determinação do teor de cálcio e magnésio foi realizada por métodos complexométricos com o uso de EDTA ( $4 \text{ g L}^{-1}$ ) e o uso de solução de cloreto de potássio ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) como solução extratora. O teor de alumínio foi determinado pelo método volumétrico por titulação com hidróxido de sódio ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ). O teor de potássio foi determinado usando solução de extração ácida dupla ( $\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ ) e fotometria de chama (SILVA, 1999).

A acidez potencial foi determinada pelo método volumétrico por titulação com acetato de cálcio ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) como solução extratora e solução de hidróxido de sódio ( $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ) como titulante, a capacidade de troca catiônica (C.T.C.) foi determinada de acordo à metodologia relatada por (CAMARGO et al., 2009).

O estudo da sorção do halossulfurom metílico nos solos foi realizado, em duplicata, de acordo com o IBAMA, 1990. Soluções de solo foram obtidas pela adição de 10 mL de soluções de  $\text{CaCl}_2$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  em 1 g de cada solo. A adição da solução herbicida utilizada variou de 0 a  $1,80 \mu\text{mol L}^{-1}$  (de 0 a  $800 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). As suspensões foram agitadas a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  em um agitador horizontal por 24 horas para atingir o equilíbrio. Subsequentemente, as suspensões foram centrifugadas a 9000 rpm por 20 minutos e uma alíquota de 7 mL de solução sobrenadante foi retirada de cada amostra e filtrada para determinar a concentração de halossulfurom metílico por espectrofotometria UV-visível (Cary 100 Bio-Varian e um cubo de quartzo com maneira de 1 cm). A concentração de pesticida adsorvida foi determinada pela diferença da concentração adicionada ao solo e a concentração determinada pelo método analítico através da curva analítica do herbicida na faixa de concentração de 0 a  $1,80 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

As isotermas de adsorção foram obtidas considerando a sorção como um processo instantâneo, reversível e linear, e o coeficiente de absorção aparente ( $K_d$ ) foi estimado para cada solo de acordo com:

$$X/M = K_d C_e$$

onde  $X / M$  é a quantidade de herbicida adsorvida por grama de solo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do herbicida em solução ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) e  $K_d$  é o coeficiente de distribuição ou partição do herbicida entre solo e água ( $\text{mL g}^{-1}$ ).

Calculou-se o coeficiente de sorção normalizado pela fração carbono orgânico do solo ( $K_{oc}$ ), através da equação:

$$K_{oc} = (K_d/C_{org}) \times 100$$

onde  $C_{org}$  representa a fração do carbono orgânico do solo.

O teste de Kruskal-Wallis foi utilizado para analisar a variância nos resultados de  $K_d$ . Correlações de Pearson foram também utilizadas entre  $K_{oc}$ ,  $K_d$  e alguns parâmetros químicos dos solos amostrados para analisar a correlação entre essas características.

Para os estudos de sorção com variação de pH, utilizou-se ácido sulfúrico (P.A.) para acidificar a solução e as medidas de pH foram realizadas utilizando o pHmetro ANALION PM608. Todas as soluções foram preparadas com água purificada pelo sistema Mili-Q.

## RESULTADOS



As características químicas e granulométricas dos solos estão apresentadas na Tabela 1. O solo 4 apresentou o menor valor de pH (4,66) e o solo 1 (7,43), o maior. Os valores de pH do solo, entre 5,0 e 6,0, são considerados solos com acidez média como solo 2 (5,34) e solo 3 (5,28). Valores superiores a 6,0 são considerados solos com baixa acidez como solo 1 (7,43) e valores inferiores a 5,0 são considerados solos com alta acidez como solo 4 (4,66) (TOMÉ, 1997). A presença de íons  $Al^{+3}$  em todas as amostras de solo é confirmada e o baixo valor de pH pode estar associado à solubilidade dos íons  $Al^{+3}$ . À medida que o pH do solo diminui, o teor de íons  $Al^{+3}$  pode aumentar, causando alguns danos à cultura (TOMÉ, 1997).

**Tabela 1.** Parâmetros químicos e granulométricos das amostras de solos.

Atributos	Solo 1	Solo 2	Solo 3	Solo 4
<b>Cultura</b>	Horta residencial	Milho	Cana-de-açúcar	Tomate
<b>pH em <math>CaCl_2</math></b>	7,43	5,34	5,28	4,66
	<b>mmol. <math>dm^{-3}</math></b>			
<b><math>Ca^{+2}</math> (%)</b>	7,60	4,00	4,90	4,20
<b><math>Mg^{+2}</math> (%)</b>	4,40	3,00	2,70	2,40
<b><math>Al^{+3}</math> (%)</b>	0,20	0,24	0,20	0,28
<b><math>K^+</math> (%)</b>	0,28	0,15	0,13	0,11
<b>C.T.C. total</b>	29,61	106,98	74,56	73,54
	<b>g. <math>kg^{-1}</math></b>			
<b>M.O.</b>	34,49	16,90	14,89	14,10
<b>Areia (%)</b>	77,90	78,70	83,60	76,40
<b>Silte (%)</b>	19,50	17,10	13,70	19,90
<b>Argila (%)</b>	2,60	4,20	2,70	3,70

O valor do pH também pode ser correlacionado com o capacidade de troca catiônica total (C.T.C. total), apresentado na Tabela 1, com maior valor para o solo 2 (106,98), médio para o solo 3 (74,56) e 4 (73,54), menor valor para o solo 1 (29,61). A C.T.C. total do solo a pH 7,0 pode ser associado ao número total de cargas negativas que estão disponíveis para o processo de mudança, isto é, lugares ocupados com carga trocável como  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $K^+$  e  $Al^{+3}$  (KIEHL, 1979). Quanto aos teores de matéria orgânica (M.O.) do solo, o solo 1 apresentou a maior M.O. valor de conteúdo. Além disso, o solo 1 apresenta o valor de pH superior devido, seguramente, ao mais alto M.O. valor. O solo que exibe M.O. conteúdo maior que  $25 g.kg^{-1}$  é considerado com valores elevados de M.O.. O conteúdo dos íons trocáveis também é o mais alto para o solo 1, porque os solos com M.O.. O conteúdo elevado mostra a capacidade de retenção de importantes cátions e resistência superior na variação de pH. Os demais solos, 1 (16,90), 2 (14,89), 3 (14,10), apresentam valores médios de M.O..

O teor de argila dos quatro solos é muito baixo e o teor de areia é de alta intensidade. Considerada classificação textural do solo (LEMOS & SANTOS, 1996), as amostras de solo são classificadas como *Areia Franca*.

A Figura 2 apresenta o espectro de absorção UV-visível do herbicida em solução com a concentração variando de 0 a  $6,34 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Observa-se que não há variação no comprimento de onda máximo de absorção e a absorção aumenta à medida que a concentração do herbicida aumenta. Este comportamento é um indicativo de que a solução obedece à Lei de *Beer-Lambert* e é possível determinar a absorção molar ( $\epsilon$ ) do herbicida na água. Para esta proposta, foi criado o gráfico da absorbância no comprimento de onda máximo de absorção, 236 nm, em função da concentração de halossulfurom metílico, Figura 2 insert, e é possível confirmar que a solução segue a Lei de *Beer-Lambert* obtenção de  $\epsilon(\text{água}) = 15129 \pm 527 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ .

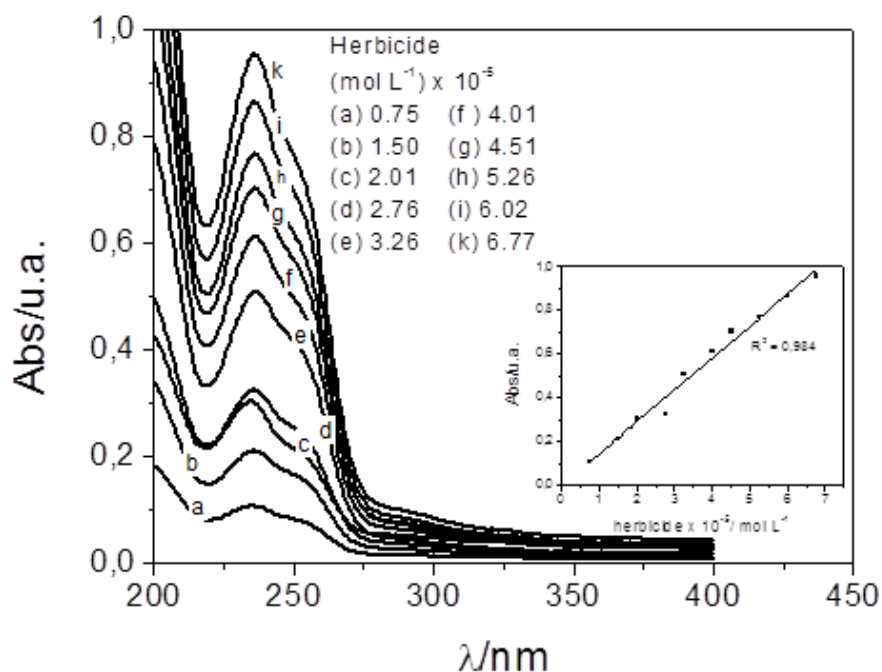


Figura 2: Espectros de absorção UV-vis do herbicida em água com concentrações de 0 a  $6,77 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , e a relação concentração de Absorbância x Halossulfurom metílico no comprimento máximo de onda de 235 nm.

Para a sorção do herbicida nos solos, a concentração de herbicida utilizada variou de 0 a  $1,90 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . As suspensões foram agitadas num agitador horizontal durante 24 horas e os sobrenadantes foram analisados. Os espectros de absorção UV-vis dos solos 1, 3 e 4 são mostrados na Figura 3 e para o solo 2 na Figura 4.

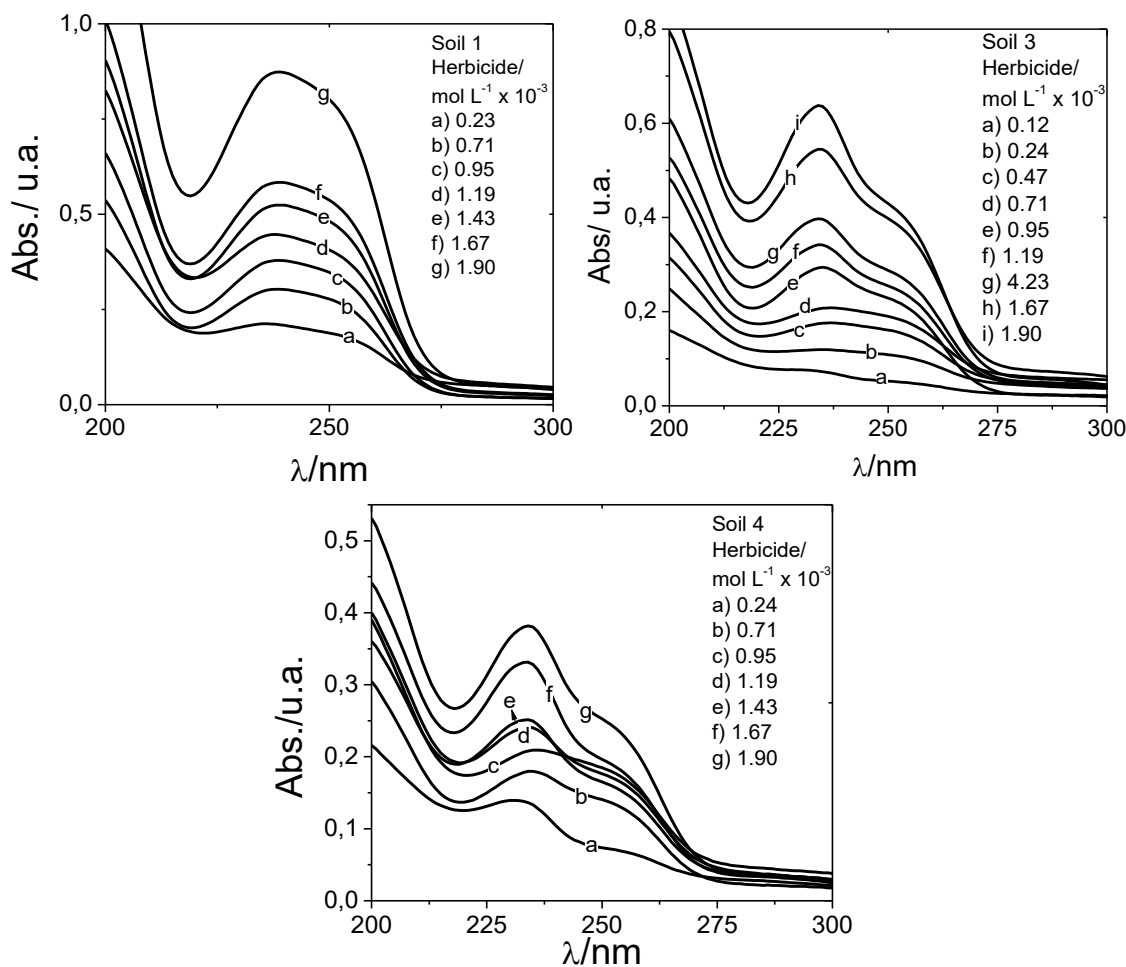


Figura 3: Espectros de UV-vis de soluções sobrenadantes de herbicidas nos solos 1, 3 e 4 (concentração inicial de halossulfuron metílico de 0,12 a 1,90 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>).

É possível notar que o comprimento de onda característico da absorção máxima do herbicida está presente em toda a solução do solo, em aproximadamente 235 nm. Algumas alterações no comprimento de onda de absorção máxima são esperados com as modificações das propriedades do solo; especialmente quando o pH da solução do solo é diferente. Desta forma, para o solo 1, o comprimento de onda de absorção máxima é de 238 nm, para o solo 3 e 4 é de 234 nm. A presença de um novo “ombro” de absorção em torno de 250 nm é observada em quase todas as amostras, mas é claramente visível no espectro UV-vis do solo 3. Para o solo 1, observa-se que os espectros apresentam uma expansão na faixa de absorção centralizada em 238 nm, provavelmente devido ao aumento em um “ombro” de absorção em aproximadamente 250 nm. Os espectros de UV-visível do solo 3 são similares àqueles obtidos para o solo 1 em concentrações mais baixas, aproximadamente 0,71 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, e acima desse valor de concentração os espectros são similares aos espectros herbicidas na curva padrão. Os espectros de absorção UV-vis do solo 4 apresentam semelhanças com o solo 1 na menor concentração de



herbicidas. À medida que a concentração do herbicida aumenta, os espectros UV-vis modificam seu comportamento e apresentam maior similaridade com o solo 3, ou seja, é possível notar um “ombro” de absorção em 250 nm à medida que a concentração do herbicida aumenta.

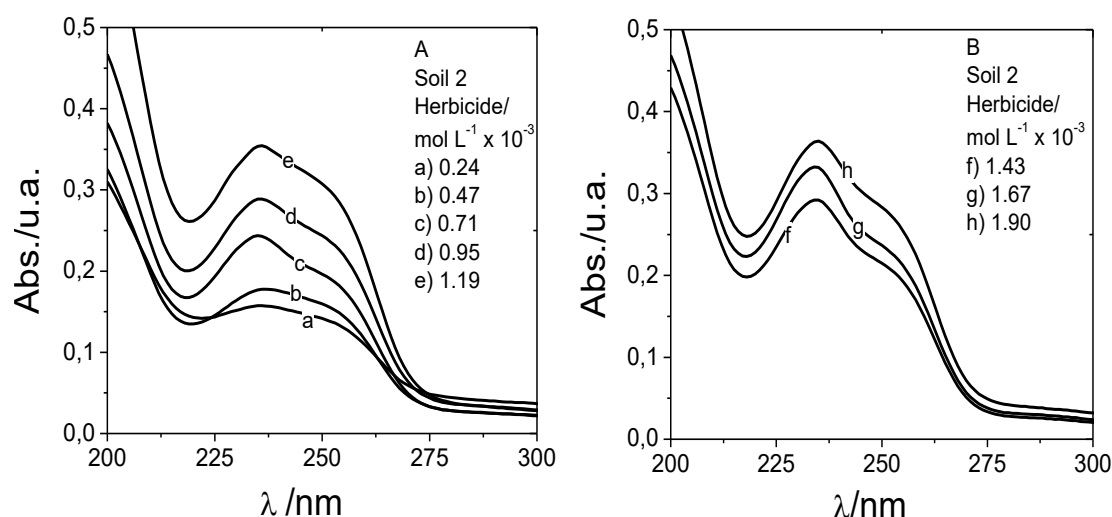


Figura 4: Espectros de UV-vis de soluções herbicidas sobrenadantes no solo 2 (concentração inicial de A = halossulfurom metílico de 0 a  $1,18 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; B = concentração inicial de halossulfurom metílico de  $1,42 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ).

Para o solo 2, à medida que a concentração da solução aumenta, observa-se a formação da banda de absorção centralizada em 236 nm e um “ombro” de absorção em aproximadamente 250 nm, Figura 4. Os espectros foram divididos em dois gráficos para melhor visualização, devido à concentração a partir de  $1,43 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  não apresentar um aumento apreciado na absorção, apenas a melhor definição de banda máxima de absorção em 236 nm.

A variação do comprimento de onda da banda de absorção máxima da solução do solo pode ser correlacionada com o pH em diferentes solos. É possível notar que quando o pH da solução do solo aumenta, o comprimento de onda da banda de absorção máxima muda para valores mais altos. O “ombro” de absorção presente principalmente no solo 2 e 3 também pode estar correlacionado com o pH da solução do solo. A solução do solo 1 tem o pH mais baixo e a presença do “ombro” de absorção não é tão boa observada. Entretanto, quando o pH diminui, como para a solução do solo 4, é possível observar mais claramente o “ombro” de absorção. Esse aparecimento de um “ombro” de absorção pode ser relacionado com a ionização da molécula de halossulfurom metílico em determinado pH. Este comportamento demonstrou que o pH da solução é uma característica importante para a determinação de herbicidas e para melhor entender este comportamento; um estudo com variação de pH na solução herbicida é apresentado.

Um estudo da variação do pH da solução foi realizado mantendo-se constante a concentração de herbicida ( $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) (Figura 5). Observou-se que de pH 7,44 a pH 4,44 os espectros são invariáveis. Abaixo de pH 4,44 os espectros mostram alterações com a formação de um “ombro” de absorção em torno de 270 nm. O pico de absorção máxima é referente a molécula de herbicida em sua forma iônica e o aparecimento de um “ombro” de absorção pode ser relacionado a molécula de herbicida em sua forma aniônica. No pH 3,44, correspondente ao  $pK_a$  do herbicida, ambos os tipos, composto aniônico e iônico, coexistem em solução, o que justifica as alterações espectrais. Assim, é evidente que o pH pode influenciar a adsorção desse herbicida pelos solos. A sorção do herbicida depende da afinidade do solo com a molécula de herbicida em determinado pH. Como o halossulfurom metílico é uma molécula ácida, se o pH da solução do solo é menor que o  $pK_a$  do herbicida, a forma aniônica é predominante em solução ( $pH < pK_a$ ), e com o pH da solução do solo maior do que  $pK_a$  do herbicida, a predominância agora é da forma iônica ( $pH > pK_a$ ). Considera-se que há predomínio no tipo iônico em solos analisados, uma vez que apresentam  $pH > pK_a$ . A molécula do herbicida aniônica pode ser sorvida por matéria orgânica, enquanto o tipo iônico pode ser sorvido pelos grupos hidroxila protonados dos óxidos de ferro e alumínio. O aumento do pH provoca uma diminuição na quantidade da forma iônica do herbicida que causa redução na sorção pela matéria orgânica e também provoca uma diminuição no número de sítios carregados positivamente resultando na diminuição da sorção do herbicida iônico (OLIVEIRA et al., 2005).

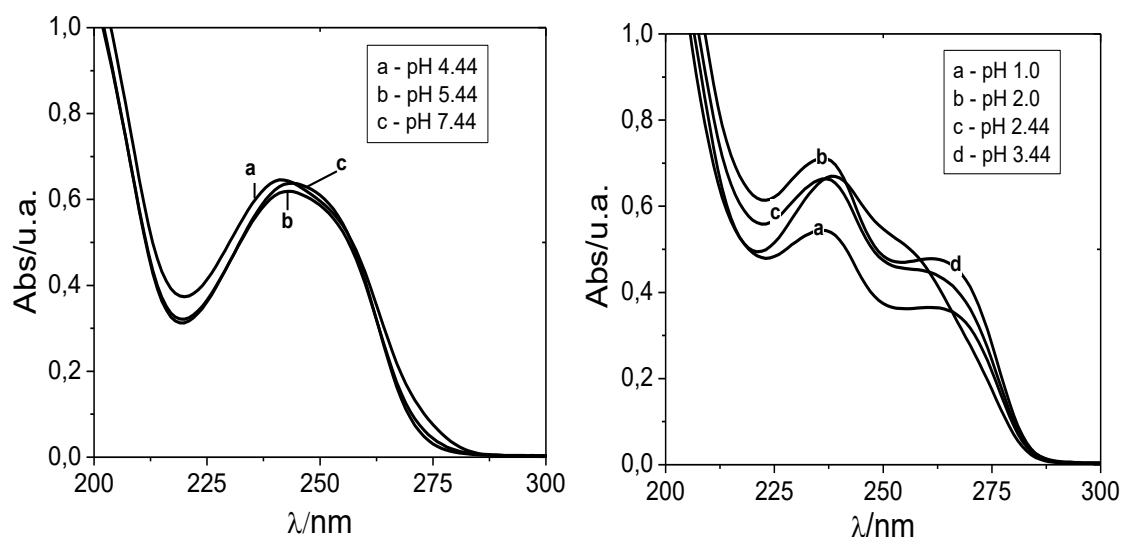


Figura 5: Espectros de UV-vis do herbicida ( $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em água variando a solução de pH.

Comparando os espectros de UV-visível das amostras de solo analisadas, cujos valores de pH variam de 4,66 a 7,43, pode-se sugerir que conforme o aumento do pH, há uma melhor definição da absorção de comprimento máximo de onda em torno de 235 nm. Esta observação pode

indicar a existência de duas espécies no sistema herbicida do solo (possivelmente a forma aniônica e iônica). Este fato pode ser corroborado pelo estudo da variação do pH do herbicida. As isotermas linearizadas do herbicida nos solos são apresentadas na Figura 6. O coeficiente de absorção ( $K_d$ ) do herbicida no solo, calculado segundo a equação isotérmica, é apresentado na Tabela 2, como também o  $K_{oc}$  para cada solo, que é um dos coeficientes que compõem diversos indicadores indicativos de potencial de lixiviação de agrotóxicos. Quanto maior o valor de  $K_d$  apresentado pelo herbicida, maior a tendência de adsorção no solo, conseqüentemente, menor mobilidade.

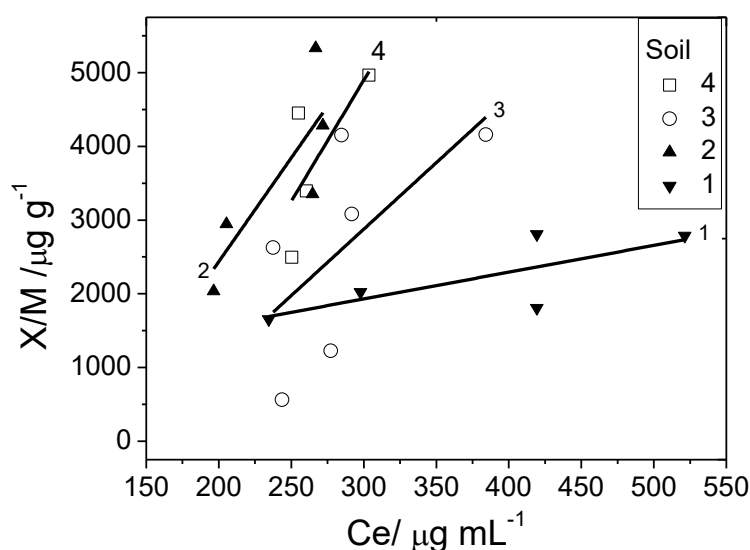


Figura 6. Isotermas de adsorção do halossulfurom metílico nas amostras de solos.

Tabela 2. Valores dos coeficientes  $K_d$  e  $K_{oc}$  do Sistema herbicida-solo.

	Solo 1	Solo 2	Solo 3	Solo 4
$K_d$ (mL g <sup>-1</sup> )	3,63	28,15	18,03	32,86
$K_{oc}$ (mL g <sup>-1</sup> )	18,24	286,66	209,03	402,70

Os valores de  $K_d$  obtidos variam de 3,63 a 32,86 mL g<sup>-1</sup>. A partir da análise dos resultados, pode-se afirmar que o herbicida adsorveu fracamente nos solos 1 (3,66 mL g<sup>-1</sup>) e 3 (18,03 mL g<sup>-1</sup>) e apresentou moderada adsorção nos solos 2 (28,15 mL g<sup>-1</sup>) e 4 (32,86 mL g<sup>-1</sup>), segundo Oliveira et al [21]. Os valores de  $K_{oc}$  apresentaram comportamento semelhante ao da ordem de adsorção, apresentando valores que variam de 18,24 a 402,70 mL g<sup>-1</sup>. O maior valor de  $K_{oc}$  foi obtido para o solo 4 (402,70 mL g<sup>-1</sup>) e o menor para o solo 1 (18,24 mL g<sup>-1</sup>). O coeficiente de distribuição do herbicida ( $K_d$ ) para cada solo depende das características do solo e a propriedade herbicida. Essa relação pode ser realizada pela correlação de Pearson (r), cujos valores

calculados são mostrados na Tabela 3, bem como a significância de cada correlação calculada (P).

**Table 3. Coeficiente de Pearson para correlação estatística entre  $K_d$  e propriedades dos solos.**

Parâmetros químicos	P
Carbono Orgânico (g kg <sup>-1</sup> )	-0.87
Porcentagem de argila (%)	0.83
C.T.C. total (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0.81
pH	-0.93

A análise de correlação apresentou um coeficiente de Pearson negativo entre  $K_d$  e carbono orgânico, ou seja, quanto há aumento da M.O. na amostra de solo, há uma diminuição na sorção do herbicida. Resultados contraditórios são apresentados, onde o conteúdo de M.O. apresenta um efeito positivo no coeficiente de distribuição (ALISTER et al., 2011; FARENHORST et al., 2009; GAULTIER et al., 2009). Mas o tipo de solo, a vegetação e as condições climáticas podem afetar não apenas a quantidade, mas também a qualidade da M.O. em solos agrícolas. Existem alguns resultados comuns apresentados por PATEIRO-MOURE et al., 2009, nos quais o M.O. influencia negativamente na sorção do herbicida. Assim, é possível notar não apenas que a quantidade, mas principalmente a qualidade da M.O. presente no solo é importante para influenciar negativamente ou positivamente na sorção nesses solos.

Outra correlação negativa apresentada foi entre  $K_d$  e o pH da solução. O pH é uma das características mais importantes para a sorção do herbicida, por ser responsável pela protonação do herbicida e, conseqüentemente, pela maior ou menor sorção do herbicida. Existe uma sorção maior para pesticidas iônicos quando o pH da solução é próximo ao  $pK_a$  do herbicida. O solo 4 (pH 4,66 e  $K_d$  32,86 mL g<sup>-1</sup>) foi o que apresentou o pH mais próximo ao valor do  $pK_a$  do herbicida, apresentando também o maior valor de  $K_d$  e, conseqüentemente, a maior adsorção. Resultados semelhantes são apresentados por GAULTIER et al., 2009, onde o pH influencia negativamente a sorção em diferentes solos.

A análise de correlação mostrou uma correlação positiva entre  $K_d$  e C.T.C. total e o teor de argila na sorção de halossulfurom metílico nos solos, ou seja, à medida que ocorre um aumento nesses parâmetros do solo, a adsorção aumenta. É bem conhecida as boas propriedades de sorção de argila com pesticidas aniônicos, que geralmente são fracamente retidos pela maioria dos componentes do solo e do sedimento. É importante entender que as propriedades de sorção da argila são relacionadas à qualidade e ao tipo da argila. Alguns autores não relataram nenhuma correlação entre a sorção do herbicida e o teor de argila (SOARES et al., 2012) e outros encontraram uma boa relação entre os dois parâmetros (CABRERA et al., 2012).

Neste aspecto, todas as quatro amostras poderiam ser classificadas como solo arenoso e solo 2, que apresenta o maior teor de argila (4,2%) e o maior C.T.C. total (106,98 mmol dm<sup>-3</sup>) entre solos, foi o solo que apresentou o segundo maior valor de  $K_d$  (28,15 mL g<sup>-1</sup>), reforçando a





influência do pH e a M.O. na sorção. O solo 1 apresenta o maior teor de carbono orgânico ( $19,90 \text{ g kg}^{-1}$ ) e o maior pH (7,43), além do menor teor de argila (2,60%) e o menor C.T.C. total (29,61%) entre os solos estudados, sendo, portanto, solo em que ocorre a menor sorção do herbicida ( $3,63 \text{ mL g}^{-1}$ ).

Desse modo, supõe-se que no solo 1 o herbicida halossulfurom metílico apresente uma maior mobilidade, podendo sofrer processos como *runoff* e percolação no solo, atingindo assim corpos hídricos superficiais e subterrâneos. Pelo tempo de meia-vida do herbicida ser moderado, a possibilidade de contaminação de corpos hídricos superficiais na proximidade do solo 1 é maior do que os corpos hídricos subterrâneos. Já para o solo que apresentou maior  $K_d$ , no caso o solo 4, a permanência do halossulfurom metílico no solo é maior, diminuindo a possibilidade de contaminação de águas superficiais e subterrâneas pelos processos de *runoff* e percolação do composto.

Em vista disso, faz-se necessário uma maior atenção nas propriedades dos solos, especialmente qualidade e quantidade de matéria orgânica e argilominerais presentes em cada solo, para prever a contaminação de solos e corpos de águas próximos a aplicação do herbicida halossulfurom metílico. Além do mais, as propriedades físico-químicas do próprio herbicida também devem ser consideradas, como capacidade de sorção em solos,  $pK_a$  e tempo de meia vida.

## CONCLUSÃO

Considerando a análise de  $K_d$  e  $K_{oc}$  do halossulfurom metílico em todos os quatro solos amostrados, pode-se observar uma maior adsorção deste herbicida no solo 4, porém um nível de adsorção moderado, possivelmente devido à qualidade e tipo de matéria orgânica e argila que este solo apresenta. O solo 1, apesar de possuir maior teor de matéria orgânica, foi o que menos adsorveu o herbicida. Os solos 2 e 3 apresentaram adsorção intermediária. O halossulfurom metílico apresenta correlação positiva com o teor de C.T.C. total e argila dos solos e uma correlação negativa com matéria orgânica e pH. Assim, é possível que o herbicida seja mais adsorvido nos componentes inorgânicos do solo do que nos orgânicos dos solos.

## AGRADECIMENTOS

Essa pesquisa recebeu apoio da FAPESP (06/54764-8) e Unesp (IBILCE).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALISTER, Claudio, A.; ARAYA, Manuel A.; KOGAN, Marcelo. Adsorption and desorption variability of four herbicides used in paddy rice production. **J. Environ. Sci. Health. B.**, 46, 1, 62-68, 2011.

AYANO, Eri; KANAZAWA, Kanazawa; ANDOA, Masanori; NISHIMURA, Tetsuji. Determination and quantitation of sulfonylurea and urea herbicides in water samples using liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometric detection. **Analytica Chimica Acta**, 507, 211-2018, 2004.

CABRERA, A.; TRIGO, C.; COX, L.; CELIS, R.; HERMOSIN, M.C.; Cornejo, J.; Koskinen, W.C.. Sorption of the herbicide aminocyclopyrachlor by cation-modified clay minerals. **Eur. J. Soil Sci.**, 63, 5, 694-700, 2012

CAMARGO, Otávio, A.; MONIZ, Antonio C.; JORGE, José A.; VALADARES, José. M. A. S. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, Instituto Agronômico, 2009. 77 p. (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada).

CRITTER, Silvana A.M.; AIROLDI, Claudio. Adsorption-desorption processes of calcium on Brazilian soils. **Geoderma**, 111, 57, 2003.

FARENHORST, A.; MCQUEEN, D.A.R.; SAIYED, I.; HILDERBRAND, C.; LI, S.; LOBB, D.A.; MESSING, P.; SCHUMACHER, T.E.; PAPIERNIK, S.K.; LINDSTROM, M.J.. Variations in soil properties and herbicide sorption coefficients with depth in relation to PRZM (pesticide root zone model) calculations. **Geoderma**, 150, 3-4, 267-277, 2009.

FILIFE, Olga M.S.; COSTA, Carina A.E.; VIDAL, Maria M.; SANTOS, Eduarda B.H. Influence of soil copper content on the kinetics of thiram adsorption and on thiram leachability from soils. **Chemosphere**, 90, 2, 432-440, 2013.

GAULTIER, Jeanette; FARENHORST, Annemieke; KIM, Sung, M.; SAIYED, Ibrahim; MESSING, Paul; CESSNA, Allan J.; GLOZIER, Nancy E. Sorption-Desorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid by Wetland Sediments. **Wetlands**, 29, 3, 837-844, 2009.

HIRAYAMA, Yuichi; OHMICHII, Masayoshi; TATSUMOTO, Hideki, Simple and Rapid Determination of Golf Course Pesticides by In-Tube Solid-Phase Microextraction Coupled with Liquid Chromatography. **J. Health Sci.**, 51, 526-532, 2005.

HOMENZUKA, Shozo & YAMAMOTO Akira. Degradation of the herbicide halosulfuron-methyl in two soils under different environmental conditions. **J. Pestic. Sci.** 22:282-287. 1997.

IBAMA - Instituto brasileiro de meio ambiente e dos recursos renováveis. Manual de pesticidas para a avaliação da ecotoxicidade de agentes químicos. 2.ed. Brasília, IBAMA, 1990, parte E. (não paginado).

ISHIMITSU, Susumu; KAIHARA, Akiko; YOSHI, Kimihiko; TSUMURA, Yukari; NAKAMURA, Yumiko; TONOGAI, Yasuhide. Simultaneous Determination of Azimsulfuron, Flazasulfuron and Halosulfuron-methyl in Grains, Seeds, Vegetables and Fruits by HPLC. **J. Health Sci.**, 48, 335-340, 2002.

KIEHL, E. J. Manual de Edafologia, Relações Solo – Plantas. São Paulo. Editora Agronômica Ceres, 1979, p.264.

LEMONS, R.C. & SANTOS, R.D. Manual de descrição e coleta de solo no campo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Campinas-SP, 1996, p. 83.

MULLER, John, ABDELOUAS & Abdesselam. Abdelouas. Sorption of selenite in a multi-component system using the “dialysis membrane” method. **Appl. Geochem.**, 27, 12, 2524-2532, 2012.

OLIVEIRA, José B. Solos do Estado de São Paulo: descrição das classes registradas no mapa pedológico. Campinas, Instituto Agronômico, 1999. 112p. (Boletim Científico 45).

OLIVEIRA, M.F.; PRATES, H.T.; SANS, L.M.A. Sorção e hidrólise do herbicida flazasulfuron. **Planta Daninha**, 23:101-113, 2005.

OLIVER, Danielle P.; PAN, Yi F.; ANDERSON, Jenny S.; LIN, Tsair F.; KOOKANA, Rai S.; DOUGLAS, Grant B.; WENDLING, Laura A.. Sorption of pesticides by a mineral sand mining by-product, neutralised used acid (NUA). **Science of the total environmental**, 442, 255-262, 2013.

PATEIRO-MOURE, Miriam ; PEREZ-NOVO, Cristina; ARIAS-ESTEVEZ, Manuel; RIAL-OTERO, Raquel; SIMAL-GANDARA, Jesus. Effect of organic matter and iron oxides on quaternary herbicide sorption-desorption in vineyard-devoted soils. **J. Coll. Interf. Sci.**, 333, 2, 431-438, 2009.

SILVA, Fábio C. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Embrapa Solos (Rio de Janeiro)/Embrapa Informática Agropecuária (Campinas), 3.ed., 1999. 370p.

SOARES, Gabriela, B.; DA SILVA, Wilson, T.L.; VAZ, Carlos M.P. Electroanalytical Determination of ametryn using a Silver amalgam Electrode and a Sorption Study in Soils under Sugarcane Plantation or Native Area. **Inter. J. Resear. Chem. Environ.**, 2, 4, 80-86, 2012.

SUGUIO, K. Introdução à sedimentologia. São Paulo, Edgard Blücher, EDUSP, 1973. 317p.

TIKTAK, A.; HENDRIKS, R.F.A.; BOESTEN, J.J.T.I.; VAN DER LINDEN, A.M.A. A spatially distributed model of pesticide movement in Dutch macroporous soils. **J. Hidrol.**, 470, 316-327, 2012.

TOMÉ Jr., José B. Manual para interpretação de análise de solos. Guaíba, R.S.: Agropecuaria, 1997, p.247.

TOMLIM, C. D.S. (editor). The Pesticide Manual - A World Compendium: The Pesticide Manual (incorporating the "Agrochemicals Handbook"), 10.ed. Crop protection Publications, 1994. 1341 p.

WERNER, David; GARRAT, James .A.; PIGOTT, Geoffrey. Sorption of 2,4-D and other phenoxy herbicides to soil, organic matter, and minerals. **J. Soils Sedim.**, 13, 1, 129-139, 2013.

ZHENG, Guanyu; SELVAM, Ammayappan; WONG, Jonathan W. C.. Enhanced Solubilization and Desorption of Organochlorine Pesticides (OCPs) from Soil by Oil-Swollen Micelles Formed with a Nonionic Surfactant. **Environ. Sci. Tech.**, 46, 21, 12062-12068, 2012.