

ESTUDO DA ADSORÇÃO-DESORÇÃO DA TRIFLURALINA EM SOLO E EM ÁCIDO HÚMICO

Maria Cecília H. Tavares; Maria Diva Landgraf, Eny Maria Vieira e Maria Olímpia de O. Rezende
 Instituto de Química de São Carlos - USP - CP 780 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 15/12/95; aceito em 8/5/96

ADSORPTION-DESORPTION STUDY OF TRIFLURALIN IN SOIL AND IN HUMIC ACID. The crescent utilization of herbicides in crops has carried a series of negative impacts in the environment. Trifluralin (α,α,α , trifluor-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidine), the herbicide studied here, has being utilized as a pre-emergent herbicide. The techniques more utilized to the determination of trifluralin are chromatography (gas and liquid) and spectroscopy (mass, infrared and UV/Vis.). The main goal of this study was the evaluation of the adsorption-desorption constants of trifluralin in soil and humic acid. The behavior of trifluralin was evaluated through Freundlich isotherms. The studies were carried out with a Padzolic from Pindorama, S.P., and with the humic acid extracted from the same soil. The results indicated that the quality of organic matter is a key factor for the adsorption of herbicide trifluralin in soil.

Keywords: trifluralin; humic acid; Freundlich isotherms.

I. INTRODUÇÃO

A crescente utilização de herbicidas na agricultura tem acarretado uma série de impactos negativos ao ambiente causando, conseqüentemente, grandes preocupações. A maioria destes compostos entra em contato com o solo ou por sua aplicação direta, ou por processos de deriva durante sua aplicação sobre as plantas, ou ainda pela incorporação destas plantas no solo após sua morte. Desta forma, muitos estudos são realizados com o objetivo de se conhecer os fenômenos que ocorrem com esses pesticidas no ambiente. Desta forma, é importante que se conheça os fenômenos que ocorrem com esses pesticidas no ambiente.

Os processos que influenciam o comportamento de um herbicida no solo dizem respeito à composição e degradação desse herbicida pelas partículas do solo. Por outro lado, a adsorção pode variar enormemente em função das diferentes propriedades físicas e químicas do solo e também pela estrutura molecular do composto. Assim, a adsorção torna-se um processo chave no comportamento de herbicidas no solo. Esse processo permite ainda, como parte de um todo, a avaliação de impactos causados por herbicidas no solo¹.

Em 1960, os laboratórios Eli Lilly Company lançaram o herbicida de nome técnico trifluralina (α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidina), pertencente ao grupo das dinitroanilinas. Imediatamente esse herbicida foi bem aceito por apresentar a seletividade que possibilitou seu uso em duas importantes culturas, a soja e o algodão, tendo logo atingido a posição de um dos herbicidas de maior sucesso comercial².

A trifluralina apresenta baixa solubilidade em água (< 1 ppm) e uma tendência para aderir ao solo por adsorção, sendo esta uma propriedade dos herbicidas da classe das dinitroanilinas em geral e da trifluralina em particular, uma importante característica para a preemergência (adição do herbicida ao solo antes do plantio).

A trifluralina apresenta a forma molecular mostrada na figura 1.

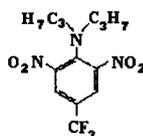


Figura 1. Estrutura molecular da trifluralina (α,α,α -trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropil-p-toluidina)

A efetividade da trifluralina como um herbicida estimulou o interesse pelo estudo de sua degradação no solo^{3,4}, assim como o seu metabolismo em plantas^{4,5} e em animais⁶⁻⁹. Originalmente, sugeriu-se que a degradação da trifluralina ocorresse de duas formas distintas, essencialmente uma seqüência de reações de oxidação e redução. Sob condições aeróbias havia predominância da alquilação oxidativa e sob condições anaeróbias predominava a redução de grupos nitro.

Com o progresso da metodologia e a sofisticação de identificação, outros caminhos de degradação têm sido propostos para a trifluralina e outras dinitroanilinas, como: dealquilação, hidrólise, ciclização e combinação destas reações.

Para a investigação do modo de degradação da trifluralina utilizou-se vários métodos, tais como: cromatografia em camada delgada, cromatografia gasosa¹⁰ e métodos radioquímicos¹¹, incluindo auto radiografia e técnicas de diluição de isótopo reverso.

As investigações foram inicialmente facilitadas pela cromatografia de camada delgada, posteriormente pela cromatografia gasosa e pelo uso de trifluralina sintetizada com ¹⁴C em várias posições¹¹, como grupos propil, grupos trifluorometil e marcador misto da posição do anel benzênico e o grupo trifluorometil.

A aparente melhoria da atividade herbicida da trifluralina pela incorporação no solo quando comparada à aplicação superficial¹² sugere uma possível perda por volatilização ou fotodecomposição¹³. A pressão de vapor da trifluralina (1,99x10⁻⁴ mm Hg, a 30°C) indica que a volatilidade pode ser um fator, sob certos aspectos, limitante.

Os estudos com trifluralina demonstraram claramente que a degradação de dinitroanilinas no solo é afetada pelas condições aeróbias e anaeróbias, as quais determinam a predominância de degradação oxidativa ou redutiva. Variações sazonais favorecem condições para ambas as formas de degradação agirem simultaneamente.

Um grande número de fatores influenciam a degradação ou dissipação de herbicidas dinitroanilinas no solo, como volatilidade, fotodecomposição e metabolismo. A razão de degradação é também uma função do tipo de solo, teor de umidade, razão e método de incorporação.

Segundo Almeida e Rodrigues¹⁴, em condições aeróbias foi observado 25% de degradação, já em condições anaeróbias, 98% da trifluralina foi degradada no solo.

O estudo da adsorção da trifluralina em solo feita por Francioso e colaboradores¹⁵ propõe um tratamento matemático

dos dados pela equação de Freundlich. Usando este método, os autores obtiveram um parâmetro de adsorção (K_f) entre 50 e 6600. Este valor varia muito pois a adsorção do herbicida depende das características físico-químicas do solo utilizado.

A adsorção do herbicida é bastante influenciada pela quantidade de matéria orgânica do solo.

A matéria orgânica existente nos solos, consiste de uma mistura de produtos, em vários estágios de decomposição, resultado da degradação química e biológica de resíduos de plantas e animais, e da atividade sintética dos microorganismos. Essa matéria é usualmente classificada como substâncias húmicas, e substâncias não húmicas. Sua diferenciação reside no fato de que as substâncias não húmicas são de natureza definida, como por exemplo: aminoácidos, carboidratos, proteínas e ácidos orgânicos, ao passo que as substâncias húmicas, ou húmus, não exibem características físicas e químicas definidas, como ponto de ebulição, índice de refração e composição elementar constante¹⁶.

As substâncias húmicas são normalmente de cor escura, ácidas, constituídas de estruturas aromáticas e alifáticas, hidrofílicas, quimicamente complexas e possuem peso molecular que varia desde poucas centenas até vários milhares. Embora existam frações mais pesadas, até poucos milhões, a contribuição destas é muito pequena¹⁶⁻¹⁸.

As substâncias húmicas são constituídas de uma mistura heterogênea de compostos, na qual cada fração (ácido húmico, ácido fúlvico e humina) deve ser considerada como sendo uma série de moléculas de tamanhos diferentes, sendo que a maioria delas não possui a mesma configuração estrutural ou grupos reativos na mesma posição. As estruturas das substâncias húmicas parecem variar de solo para solo e são, ainda, função do clima, tipo de vegetação, hidrologia, etc.; ocorrem também mudanças em sua composição estrutural, tendo, entretanto, os mesmos tipos de grupamentos funcionais¹⁸.

A figura 2 mostra a estrutura proposta por Schulten e Schinitzer, com base em análises espectroscópica, degradação oxidativa e redutiva, e resultados microscópicos. A estrutura apresenta grupos OH fenólicos livres e ligados, estruturas quinonsas e grupos COOH em diferentes pontos dos anéis aromáticos.

Este trabalho teve como objetivos principais a determinação de um procedimento experimental eficiente de extração da trifluralina do solo e do ácido húmico e a determinação das isotermas de adsorção e dessorção da trifluralina nessas duas matrizes.

II. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A amostra de solo, proveniente da estação experimental do IAC, em Pindorama, S.P., foi coletada a uma profundidade de 0-15 cm. O solo utilizado foi do tipo Podzólico vermelho amarelo.

A extração do ácido húmico do solo foi efetuada conforme método padrão de extração ácido-base com posterior purificação¹⁸.

Carbono, hidrogênio e nitrogênio foram analisados pelo aparelho da Perkin-Elmer modelo 240-B, pelo método clássico de Dumas e Prege adaptado para equipamentos modernos. O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

As isotermas de adsorção foram obtidas colocando-se 1 g de solo em 10 erlenmeyers de 150 mL e adicionando-se 10 mL de solução de CaCl_2 0,01 M com trifluralina nas seguintes concentrações: 0,5; 1; 2; 5; 10; 25; 50; 100; e 200 mg/L.

As amostras foram submetidas à agitação orbital por 12 horas, à temperatura de 25°C e no pH do solo, que foi de 6,4. Então, as amostras foram centrifugadas por 20 min, a 3.000 rpm. O sobrenadante foi retirado cuidadosamente e as amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC).

Para a determinação da dessorção da trifluralina do solo, adicionou-se outros 10 mL de solução de CaCl_2 0,01 M, sem o herbicida, aos frascos de onde se retirou o sobrenadante, agitando-se por mais 12 horas em mesa agitadora orbital. Após esse tempo, repetiu-se o procedimento anterior.

Estudou-se também a adsorção do herbicida no ácido húmico. Para tanto, adicionou-se 0,1 g de ácido húmico purificado em 8 erlenmeyers de 150 mL, acrescentando-se a cada frasco 10 mL de solução CaCl_2 0,01 M com trifluralina nas seguintes concentrações: 2; 5; 10; 25; 50; 100; 150 e 200mg/L.

Repetiu-se o procedimento anterior para a dessorção.

A tabela 1 apresenta as condições cromatográficas utilizadas na análise.

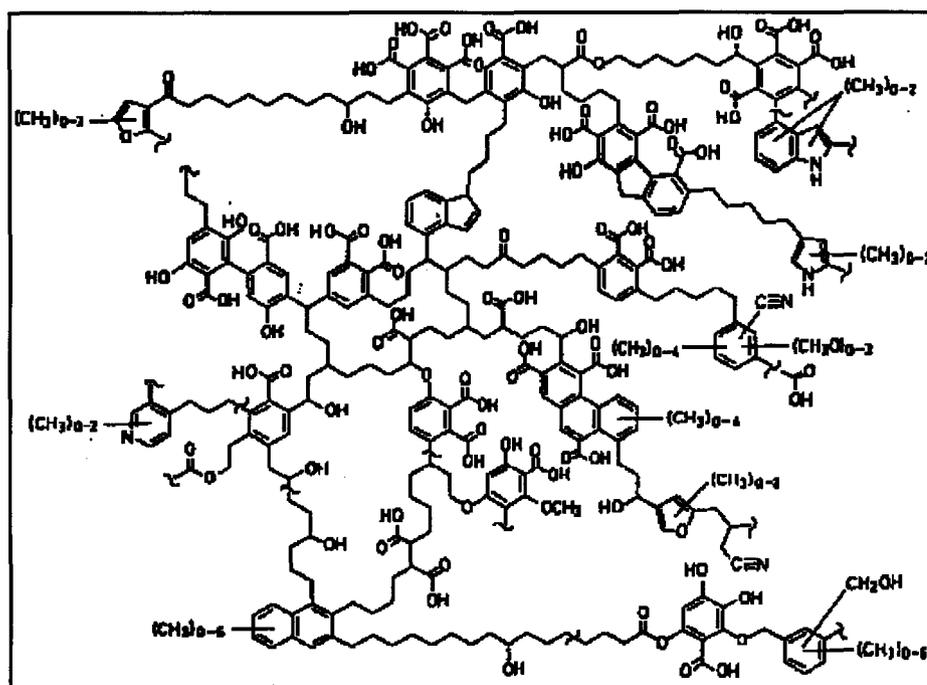


Figura 2 - Esquema da estrutura do ácido húmico proposta por Schulten e Schinitzer^{19,20}.

Tabela 1. Condições cromatográficas para determinação da trifluralina em solo e em ácido húmico por HPLC.

Coluna	ODS SHIMADZU (15 cm x 6 mm)
Detector	SPD-M6A-Photodiode Array-UV/Visível
Razão de fluxo do eluente	1 mL/min
Eluente	água-acetonitrila (10:90 v/v)
Deteção	270-280 nm
Volume de injeção	25 µL

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de solo e de ácido húmico foram primeiramente caracterizadas via análise elemental que foi realizada pelo laboratório de microanálises do Instituto de Química da USP - São Paulo. Os dados obtidos são mostrados nas tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Características do solo estudado (M. O. = matéria orgânica, C = Caulinita, G = Gipsita, M = Mica, V=Vermiculita).

Amostra	M. O. %	Areia %	Limo %	Argila %	Tipo Argila	pH
Solo	2,7	69	12	19	C,G,M,V	6,4

Tabela 3. Características do AH extraído do solo.

Amostra	Cinzas (% m/m)	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)**
AH (Oxisol)	1,89	44	5,1	5,5	45,4
AH (*)	<4	53-57	3,0-6,5	0,8 - 5,5	32-39

(*) Valores de referência encontrados na literatura²¹

(**) Valores obtidos por diferença

A metodologia de extração e purificação utilizada para o ácido húmico é bastante conhecida. A sua eficiência pode ser verificada pelo baixo teor de cinzas obtido (1,89%).

A quantidade de herbicida adsorvido foi determinada utilizando-se a forma logarítmica da equação de Freundlich.¹⁵

$$\log X/M = \log K_f + (1/n)\log C_e$$

A isoterma de adsorção representa a relação entre a quantidade de um herbicida adsorvido a partir de soluções a várias concentrações e a quantidade remanescente nestas soluções, após determinado período de equilíbrio com um dado solo, à temperatura constante.

A isoterma de dessorção representa a relação entre a quantidade de um herbicida ainda remanescente no solo, após o processo de dessorção, e a quantidade liberada para a solução aquosa, originalmente sem o composto, após o equilíbrio a uma dada temperatura.

Tanto K_f como $1/n$ são parâmetros de regressão característicos para cada sistema solo-herbicida estudado. Sob as condições do experimento, a capacidade de adsorção ou dessorção (K_f) é a quantidade de herbicida adsorvido ou remanescente no solo, quando a concentração da solução em equilíbrio é igual a unidade (1,0 mg/mL). O parâmetro $1/n$ indica o grau em que a isoterma de adsorção ou dessorção do herbicida no solo é função da concentração da solução em equilíbrio. Isto significa que a isoterma será estritamente linear quando o valor obtido para $1/n$ for igual à unidade²².

Antes de iniciar o procedimento de adsorção, determinou-se o tempo mínimo necessário para isso. Pela figura 3, pudemos

determinar o tempo de 12 horas como o tempo necessário para a adsorção.

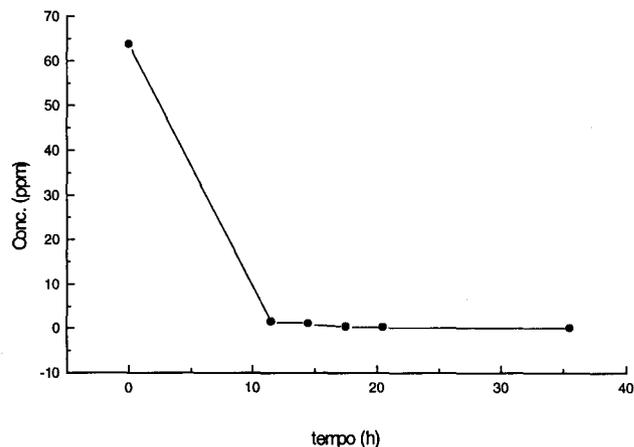


Figura 3. Tempo de adsorção do herbicida trifluralina em solo.

Com os valores da adsorção da trifluralina por grama de solo (X/M) e a concentração do herbicida em solução após 12 horas em equilíbrio (C_e), constrói-se os gráficos apresentados nas figuras 4 e 5, dos quais retiramos os valores das constantes de Freundlich mostrados na tabela 4, sendo uma média de triplicatas.

Tabela 4. Constantes de Freundlich para a adsorção e dessorção da trifluralina em solo e ácido húmico.

	Adsorção		Dessorção	
	$\log K_f$	$1/n$	$\log K_f$	$1/n$
Ácido Húmico	4,28±0,08	6,06±0,09	3,06±0,12	1,19±0,07
Solo	2,16±0,20	1,68±0,08	1,21±0,06	0,70±0,02

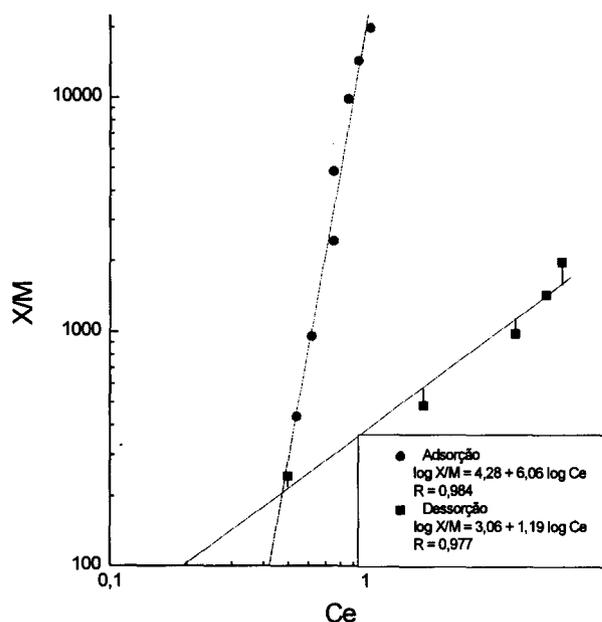


Figura 4. Isotermas de Freundlich de adsorção e dessorção da trifluralina em ácido húmico.

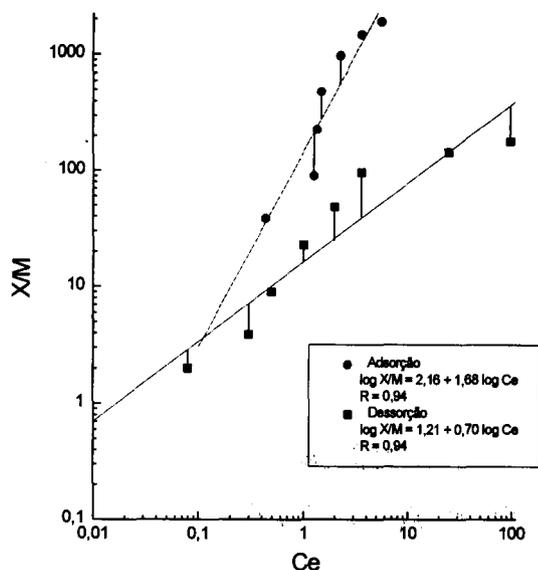


Figura 5. Isotermas de Freundlich de adsorção e dessorção da trifluralina em solo

IV. CONCLUSÕES

Pelos valores encontrados para o coeficiente de adsorção (K_f) da trifluralina, podemos dizer que esta é mais fortemente adsorvida no ácido húmico do que no solo.

De acordo com a diferença na capacidade de adsorção e dessorção da trifluralina no solo, percebe-se que nem todo herbicida adsorvido foi liberado do solo no processo de dessorção, e também mostra que a dessorção de trifluralina em ácido húmico é bem menor, resultando numa maior concentração de herbicida remanescente.

Sendo o K_f de dessorção no ácido húmico maior que o K_f no solo, isto sugere que quando a trifluralina é adsorvida na superfície do ácido húmico, dificilmente será lixiviada para camadas inferiores, ou seja, haverá uma diminuição de sua mobilidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro à pesquisa e pelas bolsas concedidas. Agradecem também à FAPESP pelo apoio financeiro de acordo com o projeto temático nº 9003773-7 e ao Dr. Sílvio Crestana e Dr. Ladislau Martin Neto, pelas amostras de solo.

REFERÊNCIAS

- Duseja, D. R.; Akunuri, H. V.; Holmes, E. E.; *J. Environ. Sci. Health* **1980**, *A15*, 65.
- Cremlyn, R.; *Pesticides preparation and mode of action*. Old Wolking, John Wiley, 1978.
- Parka, S. J.; Tepe, J. B. In: *Meeting Weed Society of America*, 6., Saint Louis, 1966. Abstracts. Saint Louis, WSA, 1966. p.40.
- Probst, G. W.; Golab, T.; Herberg, R. J.; Holzer, F. J.; Parka, S. J.; Van Der Schans, C.; Tepe, J. B.; *J. Agr. Food Chem.* **1967**, *15*, 592.
- Golab, T.; Herberg, R. J.; Parka, S. J.; Tepe, J. B.; *J. Agr. Food Chem.* **1967**, *15*, 638.
- Emmerson, J. L.; Anderson, R. C.; *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1966**, *9*, 84.
- Herberg, R. J.; Golab, T.; Raun, A. P.; Holzer, F. J. In: *Meeting of American Chemical Society*, 153., Miami Beach; 1967. Abstracts. Miami Beach, ACS, 1967. p.45.
- Golab, T.; Day, E. W.; Probst, G. W. In: *Meeting of American Chemical Society*, 153., Miami Beach; 1967. Abstracts. Florida, ACS, 1967. p.44.
- Golab, T.; Herberg, R. J.; Day, E. W.; Raun, A. P.; Holzer, F. J.; Probst, W.; *J. Agr. Food Chem.* **1969**, *17*, 576.
- Smith, A. E.; *J. Agr. Food Chem.* **1981**, *29*, 111.
- Smith, A. E.; Muir, D. C. G.; *J. Agr. Food Chem.* **1984**, *32*, 588.
- Genuchten, M. Th. Van; Wagagenet, R. J.; *Science Society of America, Journal*, **1989**, *53*, 1303.
- Leitis, E.; Crosby, D. G.; *J. Agr. Food Chem.* **1974**, *22*, 842.
- Almeida, F. S. de; Rodrigues, B. N.; *Guia de herbicidas*. Londrina, IAPAR, 1985, p. 482.
- Francioso, O.; Bak, E.; Rossin, N.; Saqui, P.; *The Science of the Total Environment* **1992**, *123/124*, 503.
- Stevenson, F. J.; *Biochemistry of the formation of Humic Substances*. In: *Humus Chemistry*. New York, John Wiley, 1982, p. 195-219.
- Schinitzer, M.; Khan, S. V.; *Humic Substances in the Environment*. New York, Marcel Decker, 1972, p. 327.
- Barros, M. C. P.; Paula, J. R.; Rezende, M. O. O.; *Quím. Nova* **1994**, *17*, 376.
- Schulten, H. R.; Plage, B.; Schinitzer, M.; *Naturwissenschaften* **1991**, *78*, 311.
- Schulten, H. R.; Schinitzer, M.; *Sci. Total Environ.* **1992**, *117/118*, 27.
- Martin Neto, L.; Vieira, E. M.; Sposito, G.; *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 1867.
- Luchini, L. C.; *Adsorção-Dessorção dos Herbicidas Paration, Diuron e 2,4-D em seis Solos Brasileiro*. Dissertação de Mestrado. Centro de Energia Nuclear na Agricultura - USP/São Carlos, 1987.