



Joedy Patrícia Cruz Queiroz

**Estudo sobre a distribuição do herbicida 2,4-D nos solos
da Região de São Pedro da Serra-RJ e sua importância
ambiental.**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Orientador: Olavo Barbosa Filho
Co-orientadores: Raul Almeida Nunes
Luiz Carlos Bertolino

Rio de Janeiro
Setembro de 2007



JOEDY PATRÍCIA CRUZ QUEIROZ

**Estudo sobre a distribuição do herbicida 2,4-D nos solos
da região de São Pedro da Serra - RJ e sua importância
ambiental**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Olavo Barbosa Filho

Orientador

Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

Prof. Raul Almeida Nunes

co-orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC- Rio

Prof. Luiz Carlos Bertolino

co-orientador

Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

Profa. Ana Valéria Freire Allemão Bertolino

Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

Prof. Daniel Vidal Pérez

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA

Profa. Rosana Aparecida Ravaglia Soares

Centro Universitário de Volta Redonda - UNIFOA

Profa. Lídia Yokoyama

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 21 de setembro de 2007.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização do autor, do orientador e da universidade.

Joedy Patrícia Cruz Queiroz

Graduou-se em Geologia na Universidade Federal do Pará - UFPA em 1998. Obteve o Título de Mestre em 2001, na área de Geologia e Geoquímica, na Universidade Federal do Pará. Desenvolveu pesquisa relacionadas à gênese do ouro na Região de Chapada-TO.

Ficha Catalográfica

Queiroz, Joedy Patrícia Cruz

Estudo sobre a distribuição do herbicida 2,4-D nos solos da Região de São Pedro da Serra – RJ e sua importância ambiental / Joedy Patrícia Cruz Queiroz ; orientadores: Olavo Barbosa Filho, Raul Almeida Nunes, Luiz Carlos Bertolino. – 2007.

160 f. : il. ; 30 cm

Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia)– Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

Inclui bibliografia

1. Metalurgia – Teses. 2. Solos. 3. Pesticidas. 4. Caracterização. 5. Controle de poluição. 6. Impacto ambiental. I. Barbosa Filho, Olavo. II. Nunes, Raul Almeida. III. Bertolino, Luiz Carlos. IV. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. IV. Título.

CCD: 669

Dedico este trabalho aos meus pais Maria Edineide e João Valmir, pelo amor,
confiança e força, mesmo que distante, mas que me fortaleceram
nas horas que mais precisava.

Agradecimentos

Agradeço a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC- Rio pela oportunidade de desenvolver esta tese. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq, pela bolsa concedida, e aos meus orientadores.

Aos Professores Ana Valéria Bertolino e Luiz Carlos Bertolino pela confiança, auxílio no desenvolvimento da pesquisa e força para continuar até o fim.

A EMBRAPA-SOLOS pelas análises e uso de seus laboratórios e aos seus Pesquisadores José Carlos Polidoro e principalmente Daniel Vidal Pérez pela ajuda e discussão dos resultados.

Ao Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais do Departamento de Química-PUC-Rio pelo uso de suas dependências e a Pesquisadora Adriana Haddad Nudi, que auxiliou nas análises cromatográficas.

Ao Centro de Tecnologia Mineral-CETEM, em nome de Thaís Lima pelas análises de difração de raios-x.

Ao Pesquisador Armando Meyer que cedeu um pouco do seu tempo para orientar-me na pesquisa de cromatográfica.

À Lusinete, Carlão e Marcos Henrique e Pinho Maurício que sempre estavam disponíveis para qualquer ajuda e dúvida.

À Ana Elisa, Edney e Ysrael pelas discussões científicas, compreensão e amizade, que foram fundamentais para que a convivência na nossa casa se tornasse a melhor possível.

Ao Jairo Vasconcelos que foi o primeiro a me incentivar nesta fase da minha vida e também por estar sempre presente, ajudando quando foi preciso e comemorando quando era o momento.

Aos meus irmãos Solange, Josimar e Kleber pela incansável força, mesmo de longe. E aos meus irmãos de coração Serginho e Luciana.

E por fim, mas não menos importante, agradeço a Rodrigo e Christiano, que com pequenas coisas me ajudaram imensamente nesta etapa final.

Resumo

Queiroz, J. P. C.; Filho, O. B. **Estudo sobre a distribuição do herbicida 2,4-D nos solos da Região de São Pedro da Serra-RJ e sua Importância ambiental.** Rio de Janeiro, 2007. 160p. Tese de Doutorado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A região de São Pedro da Serra tem uma tradição de cultivar a terra com dois tipos manejo principalmente: o pousio, que é baseado na rotação de pequenas áreas, alternadas por um período de descanso da terra e o cultivo tradicional com a utilização de agrotóxicos. Esta pesquisa pretende entender a fixação e mobilização do herbicida ácido diclofenoxiacético (2,4-D) a partir das características do solo e seu tipo de manejo. A área de estudo foi dividida em quatro, classificadas a partir de seu uso: sistema 1 (pousio de 4-7 anos), sistema 2 (pousio de 10-12 anos), sistema 3 (plantio convencional), e sistema 4 (área de floresta). E em três profundidades que variaram de 0-10cm, 10-20cm e 25-40cm. O estudo constituiu em um comparativo entre os resultados dos ensaios de caracterização mineralógica, micromorfologia dos solos, fracionamento físico e fracionamento químico da matéria orgânica do solo e quantificação do herbicida escolhido através de cromatografia líquida. Os dados de cromatografia determinaram a presença do herbicida 2,4-D em todos os sistemas estudados. A concentração de 2,4-D teve uma correlação positiva com o teor de argila presente nos sistemas e negativo com a concentração de Al^{3+} e H^{+} . O estudo constatou ainda, que o manejo de pousio é o mais apropriado, pois regenera as propriedades físicas e químicas do solo, dando os subsídios necessários para a sua boa utilização agrícola, além de não necessitar da utilização intensa de agrotóxicos, evitando deste modo a possível contaminação dos mananciais hídricos.

Palavras-chave

Solos; pesticidas; adsorção; caracterização; controle da poluição; impacto ambiental.

Abstract

Queiroz, J. P. C.; Filho, O. B. A study of the distribution of 2,4-D herbicide in agricultural soils of the region of São Pedro da Serra-RJ, and its environmental significance. Rio de Janeiro, 2007. 160p. D.Sc. Thesis. Science of Materials and Metallurgical Department - PUC

The São Pedro da Serra Region has two types of tillage for the sowing soil, the “shifting cultivation” is based on the soil area rotation and the traditional utilize high amount of agro-toxics products. The aim of this work is to study the 2,4 D herbicide fixation and mobilization from the soil characteristics and the tillage. The cultivated areas were divided depending of the sow time as: system 1 (shifting cultivation 4-7 years), system 2 (shifting cultivation 10-12 years), system 3 (traditional sow), system 4 (forest area). Three different depths were selected (0-10 cm, 10-20 cm, 25-40 cm). The four different systems were compared using the mineralogical characterization, the soil micro morphology, the physic and chemic fractionation for the organic material and the herbicide quantification by the HPLC technique. The semi quantitative results using the HPLC verify the 2,4-D herbicide contains for all the studied systems. The 2,4-D concentration have correlation with the amount of clay of the soil, and have correlation negative with the amount of Al^{3+} and H^{+} . The relation depends on the herbicide and soil chemical characteristics. The study found that the shifting cultivation had the best 2,4-D elimination, The shifting cultivation soil management permit the better soil regeneration of the chemical and physical properties and the agro-toxic use reduction and the hydro source contamination.

Keywords

Soils; pesticides; adsorption; characterization; pollution control; environmental impact.

Sumário

1 Introdução	15
2 Objetivos	18
2.1 Objetivos Específicos	18
3 Revisão da Literatura	20
3.1 Matéria orgânica no solo	20
3.1.1 Carbono orgânico	22
3.1.2 Substâncias húmicas	23
3.1.3 Fracionamento físico da matéria orgânica do solo	25
3.2 Micromorfologia dos solos	27
3.3 Classificação e formulação dos pesticidas	28
3.3.1 Efeito dos pesticidas sobre o meio ambiente	34
3.4 Interação pesticida e solo	36
3.4.1 Sorção e desorção	36
3.4.2 Sorção de substâncias húmicas no solo	38
3.4.3 Sorção de pesticidas no solo	39
3.4.4 Reações da matéria orgânica envolvendo pesticidas no solo	42
3.5 Herbicida 2,4-D (ácido diclorofenoxiacético)	46
3.5.1 Análise cromatográfica do herbicida 2,4-D	51
4 Área de estudo	57
5 Materiais e métodos	66
5.1 Coleta de amostras de solo da área estudada	66
5.2 Determinação mineralógica dos constituintes do solo	66
5.3 Análise micromorfológica do solo	67
5.4 Fracionamento físico da M.O.S. por densimetria e granulometria	68
5.5 Fracionamento químico da M.O.S.	68
5.6 Estudo das propriedades químicas do solo	69
5.7 Procedimento adotado para extração do 2,4-D do solo e análise por cromatografia líquida de alta performance (CLAE)	69

6 Resultados e discussão	72
6.1 Determinação mineralógica dos solos	72
6.2 Estudo micromorfológico dos solos	76
6.2.1 Descrição micromorfológica de cada sistema	76
6.2.2 Quantificação do plasma, esqueletos e poros dos solos estudados	84
6.3 Fracionamento físico da matéria orgânica dos solos	94
6.4 Fracionamento químico da matéria orgânica dos solos	100
6.5 Propriedades Químicas dos solos estudados	104
6.6 Análise de 2,4-D através de cromatografia líquida (CLAE)	107
7 Conclusões e sugestões	115
Referências Bibliográficas	120
APÊNDICE 1- Divisão e classificação da área em 4 sistemas e plano de amostragem	132
APÊNDICE 2- Preparação das amostras para Difração de raios-X (DRX)	134
APÊNDICE 3- Metodologia para coleta, preparação das amostras e descrição micromorfológica do solo	135
APÊNDICE 4- Resumo das descrições micromorfológicas dos sistemas estudados	136
APÊNDICE 5- Metodologia de fracionamento físico da matéria orgânica do solo (M.O.S.) por densidade	138
APÊNDICE 6- Resultados do fracionamento físico da M.O.S.	140
APÊNDICE 7- Metodologia para a extração e fracionamento químico da M.O.S.	141
APÊNDICE 8- Método para a determinação do teor de carbono nas frações humina, ácido fúlvico e ácido húmico.	142
APÊNDICE 9- Resultados do fracionamento químico da M.O.S. nas amostras dos 4	

sistemas estudados	143
APÊNDICE 10- Método de preparação de amostras e análise cromatográfica do herbicida 2,4-D	146
APÊNDICE 11- Resultados da análise cromatográfica	150

Lista de figuras

Figura 3.1- Divisão dos compartimentos da matéria orgânica do solo. COT - refere-se a carbono orgânico total.	21
Figura 3.2- Esquema para o fracionamento da matéria orgânica do solo (húmus) a partir de sua solubilidade em meio alcalino ou ácido.	24
Figura 3.3- Os possíveis destinos dos pesticidas e os processos que afetam a sua dissipação deles no solo.	35
Figura 3.4- Classificação de compostos orgânicos com bases na sua polaridade e carga.	41
Figura 3.5- Ilustração esquemática da interação do complexo húmus-argila no solo.	43
Figura 3.6- Reações químicas entre produtos intermediários da decomposição de herbicidas e os constituintes da matéria orgânica do solo.	46
Figura 3.7- Grau de dissociação do 2,4-D em função do pH.	48
Figura 4.1- Mapa de localização da área de São Pedro da Serra - RJ.	58
Figura 4.2- Fotografia demonstrando o relevo irregular de São Pedro da Serra e as diversas áreas de cultivo nas vertentes dos morros existente na região.	59
Figura 4.3- Visão geral da área.	63
Figura 4.4- Delimitação das áreas dos diferentes Sistemas.	65
Figura 6.1- Difratomogramas da caulinita para os solos da área.	74
Figura 6.2- Difratomogramas de todos os minerais para os solos da área.	75
Figura 6.3- Imagem mostrando o arranjo geral homogêneo de esqueleto, plasma e poros do Sistema 1.	77
Figura 6.4- Imagem mostrando as feições pedológicas do Sistema 1.	78
Figura 6.5- Imagem mostrando a distribuição aleatória do arranjo dos constituintes para o Sistema 2-3.	79
Figura 6.7- Imagem mostrando o arranjo geral do Sistema 3-1 e o esqueleto formado por cristais mal selecionados.	82
Figura 6.8- Imagem destacando cristais de quartzo, biotita, plagioclásio e feldspatos pouco alterados do Sistema 4.	82
Figura 6.9- Imagem destacando cristal de feldspatos bem preservado no Sistema 4.	83
Figura 6.11- Variações dos constituintes esqueleto, plasma e poro de cada sistema nas profundidades estudadas.	86

Figura 6.12- Comparação do conteúdo de esqueleto para os sistemas S1, S2, S3 em relação a S4.	87
Figura 6.13- Média geral da percentagem de esqueleto nos 4 sistemas em todas as profundidades.	88
Figura 6.14- Comparação do conteúdo de plasma para os sistemas S1, S2, S3 em relação a S4.	89
Figura 6.15- Média geral da percentagem de plasma nos 4 sistemas.	90
Figura 6.16- Comparação porosidade para os sistemas S1, S2, S3 em relação a S4.	91
Figura 6.17- Média geral percentagem de poros nos 4 sistemas e nas 3 profundidades estudadas.	92
Figura 6.18- Distribuição da fração leve livre em cada sistema e nas profundidades.	94
Figura 6.19- Distribuição da fração leve intra-agregada em cada sistema e nas profundidade.	95
Figura 6.20- Comparação entre médias das frações leve livre (FLL) e leve intra-agregada (FLI) em cada sistema estudado.	95
Figura 6.21- Distribuição das frações argila, silte e areia para os quatros sistemas e nas três profundidades estudadas.	97
Figura 6.22- Triângulo textural.	98
Figura 6.23- Valores de pH extraídos em KCl 1N, determinados nas diferentes profundidades de cada sistema estudados.	99
Figura 6.24- Média do conteúdo de carbono orgânico por profundidade presente nas frações da matéria orgânica dos solos estudados.	102
Figura 6.25- Comparação da média do conteúdo de carbono presente nas frações da matéria orgânica do solo nos diferentes sistemas	103
Figura 6.26- Distribuição dos elementos Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Na^{+} e K^{+} nos solos dos diferentes sistemas.	105
Figura 6.27- Valor H, soma dos cátions H^{+} e Al^{+} nos solos dos diferentes sistemas.	105
Figura 6.28- Correlação da CTC e carbono orgânico dos solos dos diferentes sistemas.	106
Figura 6.29- Correlação de saturação de bases e pH dos solos dos diferentes sistemas.	106
Figura 6.30- Curva de calibração para o 2,4-D nas concentrações de 1 a 10 (mg.k^{-1}).	107

Figura 6.31- Concentrações de ácido diclofenoxiacético 2,4-D em (mg.kg^{-1}) determinadas por (CLAE) para as amostras de solos da primeira coleta. 109

Figura 6.32- Concentrações de ácido diclofenoxiacético 2,4-D em (mg.kg^{-1}) determinadas por (CLAE) para as amostras de solos da segunda coleta. 110

Figura 6.33- Média das concentrações de ácido diclofenoxiacético 2,4-D nas duas coletas de amostras para todos os sistemas e nas três profundidades estudadas. 110

Figura 6.34- Correlação significativa entre a concentração de 2,4-D e o teor de argila e areia. 111

Lista de tabelas

Tabela 3.1- Esquema de classificação dos grupos de pesticidas segundo a praga combatida.	28
Tabela 3.2- Classificação quanto à natureza da praga combatida e o grupo químico a que pertence dos principais pesticidas.	29
Tabela 3.3- Alguns dos principais fungicidas, seus compostos predominantes e subprodutos que podem ser gerados.	30
Tabela 3.4- Alguns dos principais inseticidas, seus compostos predominantes e subprodutos que podem ser gerados.	32
Tabela 3.5- Alguns dos principais herbicidas, seus compostos predominantes e os subprodutos que podem ser gerados.	33
Tabela 3.6- Apresenta as classes indicativas de toxicidade dos pesticidas.	36
Tabela 3.7- Características físico-químicas do herbicida 2,4-D.	51
Tabela 3.8- Comparação entre os métodos de extração de herbicidas.	54
Tabela 3.9- Comparação entre as técnicas cromatográficas utilizadas para determinar herbicidas.	56
Tabela 4.1- Principais pesticidas utilizados na área de São Pedro da Serra-RJ	63
Tabela 4.2- Classificação e a nomenclatura utilizada para os sistemas.	64
Tabela 5.1. Resumo dos parâmetros cromatográficos utilizados por alguns pesquisados.	71
Tabela 6.1. Resultado da difração de raios-X com o conteúdo mineralógico dos solos dos Sistemas 1, 2, 3 e 4.	72
Tabela 6.2. Valores de AF, AH, carbono orgânico e (SNH +H) presente nos solos dos sistemas estudados e nas três profundidades.	100
Tabela 6.3- Valores de recuperação e coeficiente de variação (CV) obtido em 5 níveis de fortificação.	108
Tabela 6.5. Coeficiente de correlação de Pearson (r) para correlação simples entre dados de solos e a concentração de 2,4-D considerando.	112