

DISSIPAÇÃO DO HERBICIDA CLOMAZONE EM ARROZ IRRIGADO EM SISTEMA PRÉ-GERMINADO

Hermes, L.C.¹; Noldin, J.A.²; Fay, E.F.¹; Eberhardt, D.S.² e Rossi, M.A.¹ ¹Embrapa/Meio Ambiente, C.P.69, 13820-000, Jaguariúna, SP. E-mail: hermes@cnpmma.embrapa.br. ²Epagri/Estação Experimental de Itajaí, C.P. 277, 88301-970, Itajaí, SC. E-mail: noldin@epagri.rct-sc.br

Os herbicidas são amplamente utilizados em áreas de cultivo de arroz, em Santa Catarina e no Rio Grande do Sul, sendo adotados nas áreas produtoras destes Estados em sistemas diferenciados de cultivo irrigado. Em Santa Catarina o sistema predominante é o pré-germinado, cultivado em cerca de 130 mil hectares distribuídos pela faixa litorânea do Estado.

No sistema de cultivo pré-germinado conduzido em Santa Catarina, a aplicação dos herbicidas é feita diretamente na lâmina de água pelo método conhecido como benzedura. Este método difere muito do procedimento convencional, predominantemente utilizado no Rio Grande do Sul, onde os herbicidas são aplicados diretamente no solo e a entrada da lâmina de água ocorre após alguns dias da aplicação. Neste procedimento, os processos físicos, químicos e biológicos, acontecem de forma bem diferenciada daquelas situações em que o produto é liberado diretamente na água.

O Clomazone (2-(2-clorobenzil)-4,4-dimetil-1,2-oxazolidin-3-ona; 2-(2-clorobenzil)-4,4-dimetilisoxazolidin-3-ona), ingrediente ativo do Gamit[®], é um herbicida não-iônico com solubilidade em água de 1,1g l⁻¹, peso molecular 239.70, coeficiente de partição octanol-água de 350, coeficiente de adsorção de 300 e pressão de vapor de 19.2 mPa a 25°C (Clomazone, 1991). É um herbicida moderadamente persistente no solo e sua degradação microbiológica é favorecida em solos com alta umidade e pH em torno de 6.5. Estas propriedades da molécula são indicativas de que o clomazone apresenta potencial de deslocamento no ambiente por volatilização ou junto à lâmina de água durante a irrigação e drenagem. Em função do transporte do clomazone e fitotoxicidade em plantas sensíveis, a minimização do efeito pode ocorrer pela incorporação do herbicida no solo ou por aplicação do produto em distâncias mínimas consideradas seguras e livres do efeito indesejável. Processos sortivos são os grandes limitantes do movimento de herbicidas em solos, e o clomazone tem sua mobilidade reduzida em solos com moderado a alto teor de matéria orgânica (Loux et al., 1989).

Apesar da grande contribuição do Estado de Santa Catarina na produção de arroz, muito pouco até o momento foi feito em relação aos estudos de comportamento e destino de herbicidas neste sistema, visando a manutenção da eficácia com menor risco de dano ambiental. O presente trabalho teve como objetivo avaliar o tempo de permanência do herbicida Gamit[®]- 360 CS, no sedimento e na lâmina de água, na cultura do arroz irrigado, cultivado no sistema pré-germinado.

Na Estação Experimental de Itajaí, nas safras de 1997/1998 e 1998/1999, foram instaladas 3 parcelas de 12 x 30 m, preparadas conforme os procedimentos normais para cultivo do arroz pelo sistema pré-germinado. O solo no local do experimento apresentava as seguintes características: pH (água) = 5,4; pH (SMP) = 5,9; P = 17,7 mg L⁻¹; K = 89 mg L⁻¹; Al = 0,07 cmol L⁻¹; Ca = 2,1 cmol L⁻¹; Mg = 1,8 cmol L⁻¹; MO = 15 g dm⁻³; argila = -267 g kg⁻¹; silte = 575 g kg⁻¹; areia fina = 155 g kg⁻¹ e areia grossa = 2 g kg⁻¹. Nos dois anos, o experimento foi instalado em locais diferentes, mas dentro do mesmo quadro. Na safra 1997/98, o experimento foi instalado em 09/01/98 e a aplicação do herbicida realizada em 19/01/98. No segundo ano, a implantação ocorreu no dia 20/11/98 e a aplicação foi efetuada em 07/12/12. O herbicida clomazone na dose de 500 g i.a. ha⁻¹, diluído num volume de água equivalente a 40 L ha⁻¹, foi aplicado em pós-emergência, diretamente na lâmina de água que tinha aproximadamente 10 cm de altura. O equipamento de aplicação utilizado foi uma garrafa plástica com tampa perfurada.

Amostras de sedimento e água foram coletadas antes da aplicação e nos intervalos de 1, 2, 4, 8, 11, 16, 32 e 64 dias após aplicação do herbicida e na drenagem final, próximo à colheita. As amostras de sedimento foram coletadas aleatoriamente, uma em cada parcela, com auxílio de um tubo de PVC de 10 cm de diâmetro e 5 cm de altura, embaladas em sacos plásticos apropriados e mantidas congeladas a -4°C até o momento da análise. As amostras de água, foram compostas de seis sub-amostras de 500 ml coletadas na parcela, misturadas e retirada uma amostra analítica de um litro para cada parcela. Todas as amostras foram congeladas e enviadas para o Laboratório de Análises de Resíduos da Embrapa/Meio Ambiente, Jaguariúna, SP.

As amostras de sedimento foram hidrolizadas com HCl 0,25 N e filtradas. O clomazone foi extraído da fase aquosa com n-hexano. A fase orgânica foi evaporada em rotavapor até próximo a secura sendo o volume final ajustado. As amostras de água foram extraídas pelo sistema de extração em fase sólida com cartuchos de C18. Após a extração em cartucho ativado, as amostras foram eluídas e concentradas, sendo o volume final ajustado. Amostras de água e sedimento foram fortificadas com diferentes concentrações de clomazone para avaliação da eficiência do método analítico utilizado (baseado no método desenvolvido pela FMC Corporation (Arabinik, 1988). Durante cada procedimento analítico, amostras fortificadas foram analisadas em conjunto com as amostras de campo, todas em duplicata. A concentração do clomazone foi quantificada utilizando o método de padrão externo.

As amostras foram injetadas em cromatógrafos gasosos marca Hewlett Packard modelo HP-5890 e HP-6890, equipados com detector de nitrogênio e fósforo e coluna analítica HP-5. As condições analíticas foram estabelecidas para um bom desempenho dos equipamentos utilizados. Os dados relativos a eficiência dos métodos analíticos para sedimento e água estão na Tabela 1.

As recuperações obtidas nas análises de sedimento variaram de 78,15% para a maior fortificação até 92,92% na fortificação de menor concentração, com valor médio de 81,65% e desvio padrão da média de $\pm 5,37\%$. Em se tratando de amostras de sedimento onde as variáveis interferentes são em grande número, a precisão analítica do método usado para sedimento está dentro do esperado. Nas condições de operação do equipamento, os limites de detecção com detector de NPD situaram-se no patamar de 40 ppb. Abaixo desta medida, mesmo havendo presença de clomazone, o estabelecimento de uma quantidade real se situa fora da faixa de segurança analítica.

As amostras de água normalmente apresentam menor número de elementos interferentes e, desta forma, para o procedimento analítico estabelecido há um ganho significativo na velocidade de análise, eliminação de perdas de amostras durante o processo e, conseqüentemente, obtém-se limites de detecção menores, conforme observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Eficiência de extração (% de recuperação) do herbicida clomazone em amostras fortificadas de sedimento e água

Sedimento			Água		
Fortificação (mg kg ⁻¹)	Concentração encontrada (mg kg ⁻¹)	Recuperação (%)	Fortificação (mg l ⁻¹)	Concentração encontrada (mg l ⁻¹)	Recuperação (%)
0,5	0,46	92,92	0,05	0,043	85,5
0,5	0,42	83,23	0,05	0,044	88,5
1,0	0,76	75,98	0,05	0,048	95,7
1,0	0,81	81,48	0,05	0,047	93,9
2,0	1,56	78,15	-	-	-
2,0	1,56	78,15	-	-	-

Na Tabela 2 temos presença de concentrações não quantificáveis em amostras controle (00 DAA), na safra 1997/1998, o que provavelmente está relacionado com alguma contaminação no preparo da amostra ou coextrativos presentes que, se considerados significativos (>1ppb) merecerão ser avaliados por espectrometria de massa.

Os resultados das análises do clomazone, na formulação Gamit 360CS, apresentam concentrações de ingrediente ativo até 24 dias após a aplicação. Em ambas as safras a maior concentração do herbicida ocorreu no segundo dia após a aplicação. As concentrações iniciais, para as safras de 97/98 e 98/99, foram de 89,36 µg l⁻¹ e 88,3 µg l⁻¹ e dissiparam no período de 24 dias após aplicação para valores finais de 1,29 µg l⁻¹ e 3,80 µg l⁻¹ (equivalente em média a 2,87% do valor inicial). Observa-se, portanto, que em relação aos estudos desenvolvidos com a formulação Gamit 500 CE (Noldin et al., 1997), o tempo de residência na água do ingrediente ativo clomazone, na nova formulação Gamit 360 CS, aumentou em 8 dias, indicando a necessidade de manutenção da lâmina de água por mais tempo na lavoura, visando diminuir o risco ambiental da drenagem da água.

Tabela 2 - Resultados da análise de clomazone em água e sedimento (média de três parcelas por época de coleta) em áreas de arroz irrigado no sistema pré-germinado. Itajaí, SC, 1997/1999

Época coleta (dias após aplicação)	Resíduo µg l ⁻¹			
	Água		Sedimento	
	1997/1998	1998/1999	1997/1998	1998/1999
0	<1 ^a	nd ^c	<40 ^a	<40
1	89,36	88,33	90	36,60
2	117,73	103,10	140	23,80
4	89,94	44,36	85	<40
8	52,38	48,37	<40	180,00
11	* ^b	25,26	*	44,00
16	6,49	9,78	<40	111,12
24	1,29	3,80	<40	<40
32	<1	<1	<40	nd
64	<1	nd	<40	<40
Colheita	<1	<1	<40	<40

^aResíduo abaixo do limite de detecção; ^bColeta não realizada; ^cResíduo não detectado

Na análise das amostras de sedimento, observa-se para a safra de 97/98 que, após o quarto dia da aplicação, os níveis de resíduo estão abaixo do limite confiável para quantificação em sedimento (>40 µg l⁻¹), indicando um tempo de residência curto no ambiente. Para a safra 98/99, houve uma maior alteração na dissipação do clomazone em sedimento. As maiores concentrações do herbicida ocorreram a partir do oitavo dia após a aplicação com níveis

máximos de 111,12 $\mu\text{g L}^{-1}$ no décimo sexto dia após aplicação. A partir de 24 dias, os níveis estavam abaixo do limite confiável, indicando que, da mesma forma como ocorre para a água, após 24 dias da aplicação por benzedura, pode-se efetuar a drenagem da lavoura com menor risco de contaminação nas áreas de entorno. As variações encontradas nas análises das amostras de sedimento são indicativas de que melhorias no processo de coleta de amostras devem ser estudadas para evitar a variabilidade dos resultados.

ARABINICK, J. R. **Methodology for the determination of FMC 57020 residue in/on various crops and soils.** Princeton, FMC Corporation-Agricultural Chemical Group, 1988. 36p.

CLOMAZONE. In: WORTHING, C. R. ; HANCE, R. H., ed. **The pesticide manual.** 9. ed. Farnham: The British Crop Protection Council, 1991. p.178.

LOUX, M. M; LIEBEL, R.A.; SLIFE, F.W.. Availability and persistence of imazaquin, imazethapyr, and clomazone in soil. **Weed Science** 37:259-267,1989.

NOLDIN, J.A; HERMES, L.C; ROSSI, M.A.; FERRACINI, V.L. Persistência do herbicida clomazone em arroz irrigado em sistema pré-germinado. In: REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 22, 1997, Balneário Camboriú, **Anais...** Itajaí:Epagri, 1997. p.363-364.