

Avaliação do efeito tamponante da vegetação na contaminação do solo por glifosato na reserva Biológica das Perobas, Paraná

Evaluation of vegetation buffering effect on soil contamination by glyphosate in the Perobas Biological Reserve, Paraná

Yasser Moreno Lopes

yasserlopes27@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campo Mourão, Paraná, Brasil

Vitória Maria Almeida Teodoro de Oliveira

vihteodoro@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campo Mourão, Paraná, Brasil

João Guilherme Buzetto Tsuchiya

jtsuchiya@alunos.utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campo Mourão, Paraná, Brasil

Paulo Agenor Alves Bueno

pauloaabueno@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campo Mourão, Paraná, Brasil

RESUMO

O crescimento populacional desencadeou uma série de preocupações em relação ao meio ambiente, pois resultou em maior produtividade agrícola, juntamente com maior utilização de herbicidas, tais como o glifosato. Considerando que muitos estudos têm apontado que este composto químico é altamente prejudicial à saúde e ao solo, métodos para se detectar agrotóxicos e seus resíduos no solo vêm sendo utilizados. O custo dessas técnicas é uma barreira para sua utilização, assim sendo, a espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR), que consegue detectar o produto, está sendo testada como alternativa de baixo custo com eficiência suficiente e comparável aos métodos tradicionais. O objetivo do presente estudo foi verificar o efeito tamponante da vegetação na contaminação do solo por glifosato utilizando método barato e eficiente (NIR). Há o intuito de propagar essa tecnologia para produtores rurais que desejam monitorar suas propriedades e se preocupam com a contaminação do solo. Ainda cabe a valorização das áreas verdes dos entornos que podem contribuir com a atenuação dos efeitos tóxicos dos agroquímicos em geral. O método se mostrou eficiente na detecção do glifosato no solo, contudo as análises de solo ainda estão sendo feitas para se perceber o efeito da vegetação nessa contaminação do solo. Espera-se que quanto mais ao interior da floresta, menos se detecte o glifosato, resultando numa barreira verde que atenua seus efeitos de forma geral.

PALAVRAS-CHAVE: Agrotóxico. Fragmentação. Efeito borda. Infravermelho próximo.

ABSTRACT

Man's population growth has triggered a number of concerns about the environment, as this growth has resulted in increased agricultural productivity along with increased use of herbicides such as glyphosate. Considering that many studies have indicated that this chemical is highly harmful to health and soil, methods of detecting the product in the soil have been used to detect pesticides and their residues. The cost of these techniques is a barrier to its use, so Near Infrared (NIR) spectroscopic method, which can detect the product is being tested as a low cost alternative with sufficient efficiency and comparable to traditional methods. The objective of the present study was to verify the buffering effect of vegetation on soil contamination by glyphosate using an inexpensive and efficient method (NIR). It is intended to propagate this technology to farmers who want to monitor their properties and care about soil contamination. It is still worth valuing the green areas of the environments that can contribute to the attenuation of the toxic effects of the agrochemicals in general. The method was efficient in the detection of glyphosate in the soil, however soil analyzes are still being done to understand the effect of vegetation on soil contamination. It is hoped that the more within the forest the less glyphosate is

Recebido: 02 set. 2018.

Aprovado: 05 out. 2018.

Direito autorial:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



detected, resulting in a green barrier that will mitigate its effects in general.

KEYWORDS: Agrotoxic. Fragmentation. Edge effect. Near infrared.

INTRODUÇÃO

Um estudo da ONU revela que a população global é 7,6 bilhões, com isso temos um grande aumento na produção de alimentos manufaturados e na plantação de monoculturas, sendo usados diretamente na alimentação do homem ou indiretamente, na alimentação de animais, como é o caso dos grãos, que ocupa uma grande área de plantio.

Tal aumento de produção está ligado ao aumento no uso de agrotóxicos. Dentre os diversos agrotóxicos disponíveis, a classe dos herbicidas representa 60% do total, sendo o Glifosato (GLI) o mais utilizado (representa 45% das importações da classe) (SINDIVEG, 2016). O glifosato é o ingrediente ativo em mais de 750 herbicidas diferentes, com aplicações que variam da agricultura, silvicultura, usos urbanos e domésticos (Guyton et al. 2015), sendo pertencente ao grupo químico das glicinas, classificado como não seletivo, sistêmico e pós-emergente.

O uso indiscriminado de agrotóxicos tem causado diferentes tipos de contaminação. No caso do glifosato, descrito como sendo um defensivo de baixa toxicidade aguda, o efeito é cumulativo e a intensidade da intoxicação pode variar, causando problemas (MORAES, 2010) como a hipertermia, hipotensão, irritações em geral no local de contato com o agente tóxico, dor abdominal, náuseas, destruição dos glóbulos vermelhos no sangue e até desmaios (OGA, 2008; MORAES, 2010).

No estado do Paraná, segundo o Departamento de Economia Rural (DERAL) na safra de 2017/2018, teve uma área prevista de 5,453 milhões de hectares, no plantio de soja. Fazendo assim com que ocorra redução nas florestas, dando origem ao processo de fragmentação, que seria uma área de vegetação natural interrompida pela ação antrópica. Este processo é um dos mais prejudiciais a biodiversidade do ambiente por ser causado do efeito borda, que causa uma mudança nos fatores climáticos, com isso, nas bordas apresentam uma maior exposição aos ventos, alta temperatura, baixa umidade e uma maior exposição aos raios solares. A vegetação pode atuar de forma a minimizar os efeitos tóxicos do glifosato, agindo de forma tamponante ambiental.

Geralmente, para verificar resíduos de agrotóxicos no solo as análises requerem o emprego de técnicas como a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) ou cromatografia gasosa (CG) (SILVÉRIO et al., 2012).

Apesar da robustez destas técnicas, contrapartidas como o alto custo e morosidade, necessitam de um preparo de amostra complexo inviabilizando um controle de qualidade mais rigoroso por limitarem a quantidade de amostras que podem ser analisadas. Desta forma, o desenvolvimento de métodos analíticos idealmente capazes de fazer distinções de forma rápida e não destrutiva (SKOOG, et al. 2002; BURNS; CIURCZAK, 2008) é uma demanda urgente.

Para esta finalidade, uma possibilidade é o uso de espectroscopia na região do Infravermelho Próximo (NIR, do inglês "Near Infra red"), uma vez que se trata da interação da radiação eletromagnética com a matéria, possibilitando, por tanto, a obtenção de resultados de maneira rápida, não destrutiva, não gerar resíduos tóxicos além de demandar mínimo preparo de amostras (quando necessário).

O Objetivo foi fragmentado em três partes, sendo a primeira etapa de calibração do equipamento para detecção do glifosato. A segunda etapa foi a aferição do teor de glifosato no solo da reserva. A terceira etapa foi disponibilizar e popularizar essa análise para a comunidade externa em especial aos agricultores.

MÉTODOS

O estudo foi realizado na reserva biológica das perobas (rebio das perobas) nos municípios de Cianorte e Tuneiras do Oeste ($23^{\circ}54'30''S$ e $52^{\circ}41'W$ / $23^{\circ}48'S$ e $52^{\circ}51'W$), ambos no estado do Paraná (Figura 1), com uma área de 8.716,13 hectares (ha) segundo ICMBIO (2012). Composta por dois tipos de vegetação, sendo eles: floresta estacional semidecidual e floresta ombrófila mista, com predominância de peroba (RODERJAN et al., 2002).

Figura 1 – Reserva Biológica das Perobas



Fonte: Autoria própria (2018).

Amostragem e preparo de solo para as leituras

No presente estudo foi atendida apenas a primeira etapa do objetivo principal, que se destina a detectar o glifosato através da metodologia utilizando o NIR, bem como a calibração do equipamento para essa molécula em específico. Para extração do material de solo foi utilizado o método do “Tropical Soil Biology Fertility” (TSBF) descrito por Anderson e Ingram (1993).

O solo foi transferido para um recipiente com a finalidade de se retirar materiais indesejados, tais como galhos, raízes e folhas. Em seguida, foram pesados 10g de solo, em placas de Petri, borrifando-se na sequência aproximadamente 6mL de glifosato (BIOCARB) variando-se a concentração de GLI em cada placa. No total foram analisadas 25 amostras de solo, sendo as amostras

de 1 a 5 consideradas como controle (não foram contaminadas por glifosato). A partir da amostra de 6 até a 25, denominou-se de amostras tratadas. Para as amostras de 6 a 10, a concentração borrifada de glifosato foi de 1%, enquanto para as amostras de 11 a 15 utilizou-se a concentração de 0,5%, seguindo-se com 0,25% para as amostras de 16 a 20 e 0,125% para as amostras de 21 a 25.

Infravermelho Próximo (NIR)

Os espectros NIR foram adquiridos focalizando o feixe de radiação do equipamento no solo. Utilizou-se um espectrofotômetro ultra portátil da MicroNIR™ 1700 JDSU com resolução de 6 nm, sendo a calibração do equipamento realizada com esfera de reflectância de 99% na temperatura média de 50 °C. As medidas foram realizadas em triplicata e sendo necessária apenas a homogeneização granulométrica do solo e a retira de fragmentos interferentes. Após a aquisição, os dados foram processados pelo software Matlab 2013a@ utilizando-se o método quimiométrico PCA do pacote de ferramentas computacionais PLS-Toolbox®, fornecido pela EMBRAPA Solos, do Rio de Janeiro.

Análise de Componentes Principais (PCA)

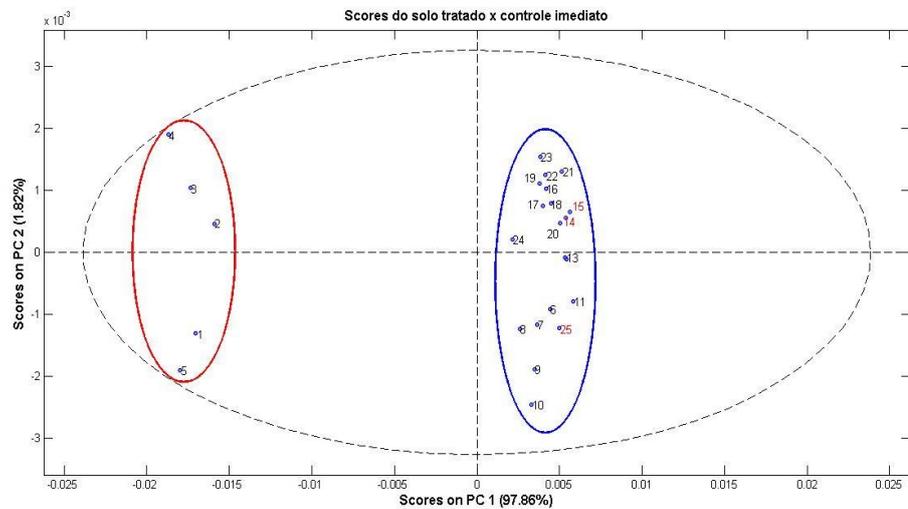
A PCA é um método de reconhecimento de padrões não supervisionado capaz de transformar uma tabela de dados experimentais em gráficos informativos acerca da similaridade entre as amostras e as respectivas variáveis responsáveis por isso (BEEBE, PELL, SEASHOLTZ, 1998), ou seja, é aplicável a dados de primeira ordem, quando se tem um vetor de respostas instrumentais para cada amostra (VALDERRAMA et al., 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A PCA resultou em uma separação bastante evidente, utilizando-se duas componentes principais (PCs) para descrever 99,68% da variância total dos dados. A PC1 separou o grupo controle (destacado em vermelho) do grupo tratado (destacado em azul), como pode ser observado na Figura 2.

Analisando a Figura 2, podemos observar que a contraposição da PC1 com a PC2 leva a formação de mais dois grupos, sendo o primeiro referente às concentrações de 0,5 e 1% (quadrante de PC1 positivo e PC2 positivo) e o segundo grupo referente às concentrações de 0,125 e 0,5% (referente ao quadrante PC1 positivo e PC2 negativo). No entanto, nota-se que as amostras 14, 15 e 25 foram distribuídas neste conjunto, porém com ajustes na metodologia pode-se aprimorar essa segregação e o equipamento será capaz de separar as diferentes concentrações. Porém, para a diferenciação de amostras controle de amostras tratadas a ferramenta se mostrou 100% eficiente.

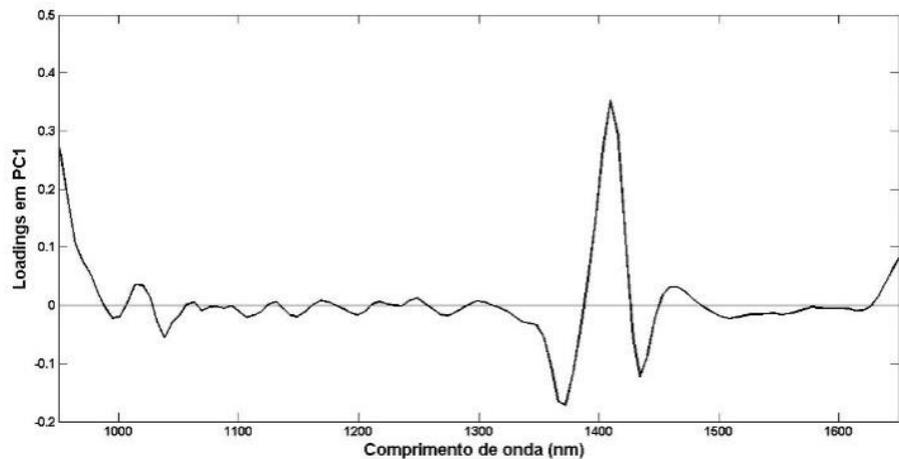
Figura 2. Scores de PCA para os espectros NIR das amostras controle e amostras tratadas



Fonte: Autoria própria (2018).

As separações evidenciadas nos scores (Figura 2) são explicadas pelos loadings (Figura 3) em que se faz uma interpretação das regiões espectrais responsáveis pela diferenciação das amostras controle e tratadas.

Figura 3. Loadings da PC1.



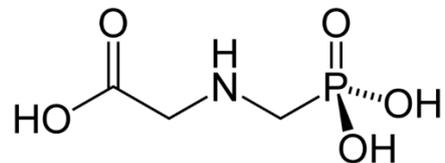
Fonte: Autoria própria (2018).

As bandas de vibração nas regiões de comprimentos de onda de 1040-1060nm, 1310-1390 nm e 1420-1450nm foram responsáveis pela separação das amostras controle das amostras tratadas. Tais vibrações estão relacionadas a grupos RNH₂, CH₃, CH₂, C=O, H₂O, ArOH e ROH. Para o grupo tratado (circuladas em azul) a banda de vibração mais impactante se encontra em 1390-1420 e 1450-1490nm positivo, sendo tal vibração composta pelos grupos CH₂, ArOH, ROH, C=O, CONHR, OH.

Analisando a estrutura da molécula do glifosato (Figura 4) em conjunto com o resultado dos loadings, nota-se que as vibrações mais influentes para a separação evidenciada nos scores se devem principalmente a grupos químicos

presentes na molécula do glifosato, reforçando a ideia de que a separação ocorreu pela presença do agrotóxico.

Figura 4- Molécula do Glifosato.



Fonte: Modelo do glifosato (2018).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A aplicação de espectroscopia para a região do infravermelho próximo associada ao método quimiométrico de Análise de Componentes Principais possibilitou a diferenciação de amostras de solo controle (sem Glifosato) de amostras de solo tratadas (com Glifosato). No entanto, no que se refere às concentrações, ainda são necessários estudos mais aprofundados para melhorar a eficiência de separação. Porém, considerando a complexidade das amostras, sugere-se que a metodologia proposta apresenta potencial como ferramenta importante para análises de contaminação de solos, podendo ser expandida para aplicações em diferentes tipos de contaminação. Ressalta-se que serão executados os outros passos do objetivo geral que será o aprimoramento da técnica de separação para se detectar resíduos e subprodutos do glifosato ainda na tentativa de verificar se a vegetação tem papel importante na atenuação da contaminação dos solos. Posteriormente será feito um trabalho específico de divulgação da técnica e disponibilização para agricultores que queiram monitorar suas propriedades quanto a esse contaminante ambiental.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao diretor da Reserva Antônio Guilherme e aos brigadistas e voluntários que participaram pesquisa, a Fundação Araucária por ter apoiado com a bolsa e a UTFPR.

REFERÊNCIAS

ANDERSON, J. M.; INGRAM, J. S. TROPICAL SOIL BIOLOGY AND FERTILITY A Handbook of Methods. 2. ed. Oxford, Uk: C·A·B Internacional, 1993. 237p.

BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B.; Chemometrics: a practical guide, Wiley: Weinheim, 1998.

EDGARD JÚNIOR,. População mundial atingiu 7,6 bilhões de habitantes. Disponível em: <<https://news.un.org/pt/story/2017/06/1589091-populacao-mundial-atingiu-76-bilhoes-de-habitantes>>. Acesso em: 29 ago. 2018.

FERREIRA, M. M. C. Quimiometria – Conceitos, Métodos e Aplicações. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2015.

Guyton KZ et al., 2015. International Agency for Research on Cancer Monograph Working Group, IARC. Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate. *Lancet Oncol.* 16 (5), 490-491.

LIMA-RIBEIRO, Matheus de Souza. Efeitos de borda sobre a vegetação e estruturação populacional em fragmentos de Cerradão no Sudoeste Goiano, Brasil. *Acta Bot. Bras.*, [s. L.], v. 2, n. 22, p.535-545, 17 set. 2018.

POVO, Gazeta do. Plantio de soja no Paraná atinge 80% da área. Disponível em: <<https://www.gazetadopovo.com.br/agronegocio/agricultura/soja/plantio-de-soja-no-parana-atinge-80-da-area-6ifjh9r6fsphn8hbva5e8cd60/>>. Acesso em: 29 ago. 2018.

SAMORA, Roberto; GOMES, José Roberto. Justiça proíbe uso do glifosato a pouco mais de um mês do início da safra. Disponível em: <<https://www.noticiasagricolas.com.br/videos/agronegocio/218769-justica-proibe-uso-do-glifosato-a-pouco-mais-de-um-mes-do-inicio-da-safra.html#.W4xCwuhKjIV>>. Acesso em: 29 ago. 2018

SILVÉRIO, F. O.; SILVA, J. G. S.; AGUIAR, M. C. S.; CACIQUE, A. P.; PINHO, G. P. “Análise de agrotóxicos em água usando extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura por cromatografia líquida de alta eficiência”. *Química Nova*, v. 35, 10, p. 2052- 2056, 2012.

SINDIVEG. Balanço 2015: Setor de agroquímicos confirma queda de vendas. 13 ed., 2016. Disponível em: <http://sindiveg.org.br/balanco-2015-setor-de-agroquimicos-confirma-queda-de-vendas/>. Acesso em: 10 agosto 2018.

O que é Fragmentação. *Dicionário Ambiental. ((o))eco*, Rio de Janeiro, jan. 2014. Disponível em: <<http://www.oeco.org.br/dicionario-ambiental/27923-o-que-e-fragmentacao/>>. Acesso em: 29 ago. 2018

OTTO, M. *Chemometrics*, ed. 1. Weinheim: Wiley, 1999.

VALDERRAMA, P. Avaliação de figuras de mérito em calibração multivariada na determinação de parâmetros de controle de qualidade em indústria alcooleira por espectroscopia no infravermelho próximo. 2005. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.