



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR

CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE
Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

INTERAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO HERBICIDA IMAZAPIC
EM SOLOS CULTIVADOS COM CANA DE AÇÚCAR NA
MATA NORTE DE PERNAMBUCO

FERNANDO XAVIER DA SILVA

RECIFE- PERNAMBUCO-BRASIL
JULHO, 2016

FERNANDO XAVIER DA SILVA

**INTERAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO HERBICIDA IMAZAPIC
EM SOLOS CULTIVADOS COM CANA DE AÇÚCAR NA
MATA NORTE DE PERNAMBUCO**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Tecnologias
Energéticas e Nucleares para obtenção do
título de Mestre em Ciências, Área de
Concentração: Aplicação de Radioisótopos
na Agricultura e Meio Ambiente.

ORIENTADOR: Prof. Dr. ANDRÉ MACIEL NETTO

COORIENTADOR: Dr. BRUNO TORIBIO DE LIMA XAVIER

RECIFE- PERNAMBUCO-BRASIL
JULHO, 2016

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

S586i

Silva, Fernando Xavier da.

Interação físico-química do herbicida Imazapic em solos cultivados com cana de açúcar na Mata Norte de Pernambuco. / Fernando Xavier da Silva. - Recife: O Autor, 2016.

89 f. : il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. André Maciel Netto.

Coorientador: Dr. Bruno Toribio de Lima Xavier.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2016.

Inclui referências bibliográficas.

1. Solo. 2. Agrotóxico. 3. Isotermas. 4. Adsorção. I. Maciel Netto, André, orientador. II. Xavier, Bruno Toribio de Lima, coorientador. III. Título.

UFPE

CDD 631.4 (21. ed.)

BDEN/2016-14

Interação do Herbicida Imazapic em Solos Cultivados com Cana-de-açúcar na Zona da Mata Norte de Pernambuco

Fernando Xavier da Silva

APROVADA EM: 26.02.2016

ORIENTADOR: Prof. Dr. André Maciel Netto

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Bruno Toríbio de Lima Xavier

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marcus Metri Corrêa – Tecnologia Rural/URPE

Prof. Dr. Alex Souza Moraes - Tecnologia Rural/URPE

Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior - DEN/UFPE

Visto e permitida a impressão

Coordenadora(a) do PROTEN/DEN/UFPE

“Tudo posso, naquele que me fortalece.”

Filipenses 4:13

Aos meus pais Maria Silva e José Xavier, por ter me ensinado sobre a vida e dado condições para alcançar o sucesso, a vovó Benedita Maria (*in memorian*) pelo amor de mãe e sabedoria que segue minha vida.

DEDICO

A minha amada esposa Deyse Xavier, pelo amor, carinho e paciência, sem o qual esse trabalho não se realizaria.

OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, autor e consumidor da minha fé e da minha história, a Ele, toda honra, toda glória e todo louvor.

Agradeço a minha mãe por acreditar que um dia chegaria a realizar este sonho e nunca ter deixado de me apoiar, mesmo nos momentos mais difíceis.

Ao meu pai, José Xavier, por me apoiar em tudo e sempre acreditar que seria possível.

A minha esposa Deyse Xavier, um amor enviado por Deus com o exclusivo objetivo de me fazer feliz, não há razão sem você e pelas xícaras de café levado a minha mesa para me estimular a continuar o trabalho.

A todos meus tios pelo apoio e estímulo.

A minha tia Lu, em especial, por me ensinar a não desistir, pelo abraço caloroso e os conselhos sábios.

Aos meus primos Amauri, Clemilda, Sérgio, Lindalva e Cícera, os irmãos que adotei ou que me adotaram, não sei... mas sei que são importantes na minha vida e são protagonistas na minha história.

A Giovanna Weyne, uma mulher honrada, uma amiga fiel e um coração generoso, não há como retribuir a altura.

Ao meu orientador Prof. André Maciel Netto. O mestre amigo que ensinou e dedicou seu tempo para que este trabalho se realizasse; que incansavelmente ensinou repetidas vezes para que aprendesse, sem nada querer em troca, exceto a dedicação.

Ao meu coorientador, Dr. Bruno Toríbio, pelo esforço e dedicação, pela condução imprescindível para a realização desse projeto.

Aos professores Alex Moraes, José Araújo, Suzane Montenegro e Marcus Metri pelas orientações providenciais.

Ao professor e amigo Marcelo Metri, pelo apoio e por ter dedicado seu tempo a contribuir com este trabalho.

A Unidade Acadêmica de Garanhuns (UAG) da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) pelo apoio técnico para algumas atividades de laboratório.

Ao professor Valmir, por ter dedicado seu tempo a ensinar tudo que foi possível e preciso, por ter tido paciência capaz de deixar tudo para me conduzir ao raciocínio, não vou esquecer.

Ao professor Alexandre Schuller, que mesmo sem conhecer, bati sua porta, fui bem recebido e na mesma hora me ofereceu a solução, eternamente grato.

Ao professor Airton Bernardo pelo incentivo, pelos conselhos e orientações imprescindíveis que fizeram diferença e por acreditar que eu poderia chegar mais longe.

Aos amigos do grupo de Física de Solo do Departamento de Energia Nuclear (DEN), Neto, Rodrigo, Angelim, Carol e Dinho pelo apoio e colaboração.

A Joycyely por compartilhar seus conhecimentos acadêmicos e ter contribuído para meu crescimento pessoal e profissional.

Ao técnico Maurício pelo apoio e conhecimentos técnico-científicos imprescindíveis a esta obra, por sempre estar por perto para socorrer o amigo.

A Fernando Cunha pelas palavras “cirúrgicas”, que ajudou a me reconduzir.

Aos professores Arthur Coutinho e Antonino pelas orientações providenciais e colaboração precisa do grupo de Física de Solos.

A todos os meus amigos, pelo apoio direto e indireto, pela troca científica, não fazemos nada sozinhos, obrigado.

A Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), pela oportunidade de concluir o curso de graduação e ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares (PROTEN) da Universidade Federal de Pernambuco pelo privilégio de ter concluído o mestrado.

RESUMO

A agricultura moderna dispõe de muitas tecnologias para alcançar grandes produções com elevada produtividade. A cana-de-açúcar se constitui como uma das principais *commodity* agrícola do Brasil. Diante da problemática dos agrotóxicos no ambiente, objetivou-se estudar o herbicida Imazapic e entender o comportamento da molécula em um ARGISSOLO AMARELO Distrófico (AAd) e um LATOSSOLO VERMELHO AMARELO Distrófico (LVAd), cultivados com cana-de-açúcar da mata Norte do Estado de Pernambuco. Foram realizados ensaios de isotermas de adsorção nas camadas de 0-20, 20-40 e 40-60 cm. Observou-se que os modelos das isotermas de adsorção que melhor representaram os dados observados foram o ajuste direto de Freundlich e a isoterma Linear, a qual se adequou melhor ao estudo do Imazapic em todas as camadas dos dois solos estudados. A camada de 20-40 cm do LVAd apresentou um desvio de linearidade, com tendência de saturação. O modelo de Langmuir, ajustado na sua forma direta, foi o que melhor se adequou aos dados experimentais para a camada de 0-20 cm do LVAd. O ARGISSOLO AMARELO Distrófico (AAd) e um LATOSSOLO VERMELHO AMARELO Distrófico (LVAd) mostram a presença predominantemente de minerais Cauliníticos nos dois solos estudados, conferindo homogeneidade mineralógica, no entanto, a mineralogia apresentou uma pequena diferença apenas no índice de cristalinidade da Caulinita (Ct). Ambos os solos resultaram em valores distintos de coeficientes de adsorção (K_d , K_{oc}) e elevados índices GUS, conferindo aos dois solos um elevado potencial para a lixiviação do Imazapic, caracterizando-se como fator de risco à contaminação das camadas subsuperficiais. A diferença de adsorção entre os dois solos estudados teve relação direta com os teores de óxidos de Fe, o qual apresentou valores muito maiores no LVAd, resultando em maior interação entre o Imazapic e a fase sólida do solo.

Palavras-chave: Agrotóxico, isotermas, adsorção, solo.

PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION OF IMAZAPIC IN SOIL CULTIVATED WITH SUGAR CANE IN NORTH WOODS OF THE STATE OF PERNAMBUCO

Author: FERNANDO XAVIER DA SILVA

Adviser: Prof. Dr. ANDRÉ MACIEL NETTO

ABSTRACT

Modern agriculture disposes of many technologies to reach great production with high productivity. The sugar cane constitutes one of the main agricultural commodities of Brazil. In face of the pesticides problem in the environment, it was purposed a study of the herbicide Imazapic to understand the molecule behavior in a Distrophic Yellow Ultisol (AAd) and in a Distrophic Red Yellow Udox (LVAd), cultivated with sugar cane from the North woods of the State of Pernambuco. Adsorption isotherm tests were conducted at 0-20, 20-40 and 40-60 cm layers. It was observed that the isotherm adsorption models that best represent the examined data were the direct adjustment of Freundlich and the Linear isotherms, which suited better the Imazapic study in all layers of both examined soils. The 20-40 cm layer of the LVAd presented a linearity deviation, with a saturation tendency. Langmuir's model, adjusted in its direct form, was the one that best adapted to the experimental data for the 0-20 cm layer of the LVAd. The Distrophic Yellow Ultisol (AAd) and the Distrophic Red Yellow Udox (LVAd) reveal a predominant presence of kaolinitic minerals in both soils studied, conferring mineralogical homogeneity, however, the mineralogy presented a slight difference only in the crystallinity of the kaolinite (Ct) ratio. Both soils resulted in distinct values of coefficients of adsorption (K_d , K_{oc}) and elevated levels of GUS, giving both soils a high potential for the leaching of the Imazapic, characterizing it as risk factor to the contamination of the subsurface layers. The different adsorption between the two studied soils had direct relationship with the levels of iron oxides, which presented much higher values in the LVAd, resulting in a higher interaction between the Imazapic and the solid phase of the soil.

Key words: Pesticide, Isotherms, adsorption, soil.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AAd - ARGISSOLO AMARLO Distrófico

ASE – Área Superficial Específica

C_e - Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (mg L⁻¹)

C_o - Concentração inicial da solução (mg L⁻¹)

CBMS – Carbono da biomassa microbiana do solo;

CDFA- California Department of Food and Agriculture

S - Concentração do adsorvato na fase sólida (mg kg⁻¹)

GOSS - Método de classificação de potencial de contaminação das águas de superfície

GUS - Groundwater Ubiquity Score

HPLC – High Performance Liquid Chromatography

HB - Índice de Cristalinidade de Hughes e Brown

LVAd – LATOSSOLO VERMELHO AMARELO Distrófico

K_d, K_{oc} - Coeficiente de partição no solo ou coeficiente de sorção (L kg⁻¹)

K_F - Constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich (mg kg⁻¹)

KH - Coeficiente de partição ar-água ou constante da Lei de Henry

K_L - Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L kg⁻¹)

K_{ow} - Coeficiente de partição octanol-água

pK_a – Constante de equilíbrio de ionização do ácido

pK_b – Constante de equilíbrio de ionização da base

PV - Pressão de vapor (mPa)

S_w - Solubilidade em água (mg L⁻¹)

t^{1/2} - Degradação no ambiente (dias)

VMP – Valor Máximo Permitido

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas dos pesticidas que influenciam seu destino no ambiente.....	22
Tabela 2. Dissociação de alguns dos principais herbicidas registrados para uso no Brasil e respectivos valores de pKa.....	25
Tabela 3. Estrutura molecular, propriedades físico-químicas e classificação GUS sobre a probabilidade de contaminação da água de superfície por Imazapic.....	27
Tabela 4. Princípios ativos de agroquímicos na água.....	28
Tabela 5. Sorção de imazaquim em diferentes tipos de minerais de argila.....	34
Tabela 6. Modelos de Isotermas de Freundlich e Langmuir não linear e linearizados, bem como equações utilizadas no SigmaPlot para os ajustes diretos dos modelos.....	47
Tabela 7. Padrão Imazapic.....	48
Tabela 8. Concentrações do herbicida Plateau utilizadas nos ensaios de isoterma de adsorção.....	50
Tabela 9. Atributos físicos dos solos estudados, mata norte de Pernambuco.....	54
Tabela 10. Atributos químicos dos solos estudados da mata norte de Pernambuco.....	57
Tabela 11. Índice de cristalinidade da Ct do LVAd e AAd pelo método de Hughes & Brown (1979).....	62
Tabela 12. Concentrações da molécula de Imazapic adsorvida em intervalos de tempo crescentes.....	67
Tabela 13. Dados dos parâmetros das isotermas de adsorção para o ARGISSOLO AMARELO Distrófico (meia consta).....	70
Tabela 14. Dados dos parâmetros das isotermas de adsorção para o LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico (topo).....	72
Tabela 15. Aplicação do índice de GUS para o Imazapic, levando-se em consideração o valor de $t_{1/2}$ médio para ambos os solos de 120 dias.....	73
Tabela 16. Teores de óxido de Fe extraídos por DCB e Oxalato de Amônio.....	76
Tabela 17. Concentrações do princípio ativo do Imazapic (Plateau) adsorvidas a fase sólida do solo em níveis de concentrações crescentes.....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismos de transporte dos agrotóxicos no ambiente.....	23
Figura 2. Localização das áreas onde foram amostrados os solos para estudos.....	38
Figura 3. Índice de Hughes & Brown (1979).	43
Figura 4. Curva analítica preparada a partir da solução estoque de 250 (mg L ⁻¹) e diluídas em concentrações que variaram de 5 a 200 (mg L ⁻¹) de Imazapic com 99,5% de grau de pureza.....	49
Figura 5. Difrátogramas de raios X da fração argila do AAd da camada 0-20 cm. (Ct-caulinita; Qz-quartzo; Dm-dolomita; Gt-goethita).	58
Figura 6. Difrátogramas de raios X da fração argila do AAd da camada 20-40cm. (Ct-caulinita; Qz-quartzo; Gt-goethita; Hm-hematita).	59
Figura 7. Difrátogramas de raios X da fração argila do AAd da camada 40-60 cm. (Ct-caulinita; Qz-quartzo; Gt-Goethita; Hm-Hematita).....	59
Figura 8. Difrátogramas de raios X da fração argila do LVAd da camada 0-20 cm. (Ct-caulinita; Qz-quartzo; Gt-goethita).....	60
Figura 9. Difrátogramas de raios X da fração argila do LVAd da camada 20-40 cm. (Ct-caulinita; Qz-quartzo; Gt-goethita; Hm-hematita).	60
Figura 10. Difrátogramas de raios X da fração argila do LVAd da camada 40-60 cm. (Ct-caulinita; Qz-quartzo; Gt-goethita; Hm-hematita).	61
Figura 11. Concentrações de Imazapic no AAd e LVAd	63
Figura 12. Carbono da biomassa microbiana do solo (C-BMS) para o AAd e o LVAd.	65
Figura 13. Curvas de cinética de adsorção para o AAd e o LVAd.....	66
Figura 14. Gráficos das isothermas de adsorção para o LVAd e o AAd nas três camadas de solo.	67
Figura 15. Isothermas de adsorção Linear, Freundlich e Langmuir do Imazapic no AAd.	68
Figura 16. Isothermas de adsorção Linear, Freundlich e Langmuir do Imazapic no LVAd.	69
Figura 17. Comparação da adsorção do Imazapic nos AAd e LVAd.....	74

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO DE LITERATURA E FUNDAMENTAÇÃO	
TEÓRICA	20
2.1 Zona da Mata Norte de Pernambuco	20
2.2 Agrotóxicos na agricultura	20
2.3 Dinâmica de moléculas biocidas no solo	21
2.4 Groundwater Ubiquity Score – GUS	23
2.5 Características gerais do Imazapic	24
2.6 Processos químicos de íons e moléculas no solo	30
2.6.1 Sorção	30
2.6.2 Adsorção	30
2.6.3 Dessorção	31
2.6.4 Precipitação	32
2.7 Mineralogia dos solos	32
2.8 Adsorção dos agrotóxicos	34
2.8.1 Isotermas de adsorção	35
2.8.2 Isoterma Linear	35
2.8.3 Isoterma de Freundlich	35
2.8.4 Isoterma de Langmuir	36
3. MATERIAL E MÉTODOS	38
3.1 Área de estudo	38
3.2 Coletas das amostras	39
3.3 Preparo das amostras	39
3.4 Análises químicas	39
3.4.1 pH em água e em KCl	39
3.4.2 Carbono Orgânico	39
3.4.3 Fósforo Disponível	40
3.4.4 Complexo Sortivo	40
3.5 Análises físicas	40
3.5.1 Granulometria	40
3.5.2 Densidade do solo (Ds)	41
3.5.3 Densidade da partícula (D _p)	41

3.5.4 Porosidade total.....	41
3.6 Análises mineralógicas	42
3.6.1 Determinação da cristalinidade da Caulinita (Ct)	42
3.7 Uso de herbicidas nas áreas de cultivo de cana-de-açúcar	43
3.8 Ensaio experimental da cinética e isoterma de adsorção.....	44
3.8.1 Cinética de adsorção	44
3.8.2 Isoterma de adsorção.....	44
3.9. Estimativa de sorção.....	45
3.9.1 Coeficiente de partição (K_d).....	45
3.9.2 Coeficiente de adsorção normalizado para o teor de carbono orgânico (K_{oc}) 46	
3.9.3 Análise dos dados.....	46
3.9.4 Estimativa de lixiviação através do índice GUS	47
3.10 Desenvolvimento experimental.....	47
3.10.1 Determinação do teor de herbicida Imazapic residual no solo sob cultivo de cana-de-açúcar.....	47
3.10.2 Padrão Analítico do herbicida Imazapic	48
3.10.3 Curva analítica e linearidade	48
3.10.4 Concentrações do herbicida Plateau (produto comercial Imazapic) utilizadas nos ensaios de isoterma.....	49
3.10.5 Fase móvel, vazão e comprimento de onda.	50
3.10.6 Análise cromatográfica por cromatografia líquida de alta precisão com detector Diodo Array (HPLC-DAD).....	50
3.11 Carbono da Biomassa Microbiana do Solo	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 Atributos físicos	52
4.2 Atributos químicos.....	55
4.3 Atributos Mineralógicos dos solos.....	58
4.3.1 Determinação da cristalinidade da caulinita (Ct)	61
4.4 Determinação do teor de Imazapic no solo	63
4.5 Carbono da Biomassa microbiana do Solo (C-BMS).....	64
4.6 Cinética de Adsorção do Imazapic	66
4.7 Isotermas de adsorção para o LVAd e o AAd.....	67
5. CONCLUSÃO	77

6. PERSPECTIVAS.....	79
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

1. INTRODUÇÃO

A cana-de-açúcar é um dos principais produtos agrícolas do Brasil, sendo este, o maior produtor mundial, principalmente na produção de biocombustível como alternativa energética (MAPA, 2015). No entanto, perde em produtividade quando comparado com países como Colômbia, Austrália e China. Devido à demanda de consumo interno do etanol, espera-se um aumento expressivo na produção de cana-de-açúcar nos próximos anos. Neste sentido, o planejamento energético brasileiro de médio prazo indica que haverá uma diminuição das hidrelétricas na produção de energia, o mesmo pode acontecer com a lenha e o carvão, ao mesmo tempo, em que aumentará a participação dos derivados da cana-de-açúcar na matriz energética, em especial o etanol (TOLMASQUIN, 2012).

Com o aumento da produção da cana-de-açúcar, aumenta-se a preocupação sobre a integridade dos recursos naturais que envolvem a produção da cana, como a água e o solo, uma vez que esta cultura demanda grande quantidade de insumos agrícolas, entre eles se destacam os agrotóxicos. Assim como em qualquer outra cultura, o uso indiscriminado desses agentes químicos traz uma série de consequências para o ambiente e também para a população. O uso frequente e incorreto dos agrotóxicos pode causar contaminação dos solos, da atmosfera, das águas superficiais, subterrâneas e dos alimentos, causando efeitos negativos em organismos terrestres e aquáticos, intoxicação humana pelo consumo de água e alimentos contaminados e intoxicação ocupacional de trabalhadores e produtores rurais (SPADOTTO, 2006).

No Brasil o consumo de agrotóxicos na cultura da cana-de-açúcar corresponde a aproximadamente 13% do total comercializado. Algumas categorias de agrotóxicos são mais usadas do que outras. Os herbicidas, por exemplo, detêm 45% do total de agrotóxicos comercializados, seguido pelos fungicidas (14%), inseticidas (12%) e as demais categorias (29%) (ANVISA, UFRPE, 2012). Com base nesses dados, a investigação do comportamento de pesticidas no ambiente se faz necessário, destacando o herbicida Imazapic, avaliado no presente trabalho através de estudos de interação molécula-solo.

As recomendações para o uso de agrotóxicos nos solos devem ser precedidas por estudos detalhados dos fatores que afetam a precipitação, a adsorção e o transporte desses resíduos. Um mesmo solo pode adsorver diferentes substâncias/moléculas em diferentes sítios de adsorção. Se essa capacidade for ultrapassada, o resíduo fica potencialmente

disponível para ser lixiviado. Alguns fatores são condicionantes e/ou determinantes no destino final dos herbicidas, tornando as águas superficiais e subterrâneas mais ou menos vulneráveis aos agentes químicos usados na agricultura.

Podemos citar como características relevantes neste processo à quantidade de biocidas depositada no solo, bem como sua concentração, clima do local e a capacidade do solo em reter água e sais minerais que por sua vez está fortemente ligado ao teor de argila do solo e a concentração de matéria orgânica.

Os mecanismos que determinam a distribuição dos agrotóxicos no ambiente são: a lixiviação, escoamento superficial, volatilização, sorção e degradação. A lixiviação corresponde ao transporte vertical dos agrotóxicos no perfil do solo com a água da chuva ou irrigação que percola pelos poros. É importante mencionar que diversos fatores relacionados ao solo, ao clima e à molécula do agrotóxico influenciam seu transporte no perfil do solo. As duas propriedades mais importantes no que diz respeito ao processo de lixiviação são a sorção (K_d , K_{oc}) e a meia-vida ($t_{1/2}$) do produto. A sorção dita a disponibilidade de um pesticida na solução do solo e a meia-vida reflete a persistência no solo e, portanto, ambos regulam o potencial de lixiviação do pesticida. Todos os parâmetros inerentes ao comportamento do herbicida no solo irão nos informar se as características da molécula biocida, quantidade usada na cultura, aliado aos atributos químicos, físicos e biológicos do solo são suficientes para dificultar a lixiviação ou percolação do produto aos lençóis freáticos e mananciais, respectivamente.

A utilização do conjunto de conhecimentos em hidrologia, física e química do solo, microbiologia e geoquímica, associados à modelagem matemática, é necessária no estudo do destino de poluentes em solos. O conhecimento sobre o comportamento do herbicida Imazapic poderá fornecer informações importantes sobre os potenciais riscos da molécula ao ambiente, em relação ao solo e aos cursos d'água superficiais e subterrâneos. Para este trabalho, adotou-se o uso de cinética e isotermas de adsorção pela sua fundamental importância na avaliação da adsorção dos herbicidas às partículas do solo. O estudo de isotermas de adsorção, aliado às características do solo, pode trazer respostas sobre a retenção da molécula biocida no solo assegurando a qualidade ambiental dos recursos hídricos.

O presente trabalho objetivou avaliar a adsorção e o potencial de lixiviação do Imazapic em um Argissolo Amarelo Distrófico (AAd) e um Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico (LVAd), por meio da interação com os atributos físicos, químicos, biológicos

e mineralógicos dos solos estudados, cultivados com cana-de-açúcar na zona Norte do Estado de Pernambuco.

2. REVISÃO DE LITERATURA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Zona da Mata Norte de Pernambuco

A Zona da Mata é uma estreita faixa litorânea que vai do Rio Grande do Norte a Bahia, a região concentra as maiores densidades demográficas da região Nordeste. A Zona da Mata de Pernambuco é uma mesorregião que possui um volume de chuvas 2,5 vezes maior do que os sertões mais bem chuvosos do nordeste brasileiro (SÁBER & NACIB, 2003). Apresenta precipitação pluviométrica com médias anuais de 1.000 a 2.200 mm ano⁻¹, além de predominância de colinas formada nos terrenos cristalinos do oriente de Pernambuco (MELO et al., 2011). Ocupa uma área de 8.432,40 km², equivalente a 8,6% do território estadual (MACHADO et al., 2010). A Zona da Mata de Pernambuco é dividida em mata norte e mata sul, as duas regiões têm suas economias baseada no turismo, comércio, complexo industrial portuário de Suape e produção de cana-de-açúcar e seus derivados, respondendo a 60% da produção de todo o açúcar e etanol produzido no estado (SANTOS et al., 2011).

O setor sucroalcooleiro responde por 12% do PIB do Estado de Pernambuco, o que ressalta a importante participação deste setor. A microrregião da Zona da Mata Norte é formada por dezessete municípios e abrange uma área de 3.200 km² equivalente a 3,2% do território estadual (IBGE, 2013).

2.2 Agrotóxicos na agricultura

Os agrotóxicos são definidos como sendo produtos e agentes de processos físicos químicos ou biológicos usados com o intuito de prevenir, controlar ou eliminar pragas, doenças e plantas invasoras, que tem potencial de causar danos na produção, seja no processamento, estocagem, transporte ou distribuição seja de alimentos ou qualquer outro derivado agrícola (DE ARMAS et al., 2005). O aumento do consumo de agrotóxicos está relacionado com a progressão demográfica forçando a produzir alimentos em maiores quantidades. O crescimento no uso de agrotóxicos vinculado ao aumento dos padrões de consumo tem gerado sérios desequilíbrios no ambiente como, por exemplo, a degradação da qualidade da água e do solo (DE DEUS & BAKONYI, 2012)

A agricultura brasileira aumentou o processo de modernização a partir dos anos 50, associada à industrialização e à urbanização do país (ALVES et al., 2005). O avanço da agricultura brasileira permitiu com que esta passasse a interagir com a indústria através da modernização, passando a consumir muito mais insumos e maquinarias, além de produzir matérias-primas para a transformação em produtos secundários, (SORJ, 1998; RUBELO, 2004).

O agronegócio se destaca como sendo o maior negócio mundial, gerando U\$ 6,5 trilhão ano⁻¹, e no Brasil, por sua vez, este segmento se coloca como o mais lucrativo para o mercado interno, alcançando em 2013 R\$ 1 trilhão, compondo 22,8% do Produto Interno Bruto (PIB) do país (CNA, 2014), colocando a agricultura um dos esteios da economia brasileira. O Valor Bruto da Produção Agropecuária (VBP) no ano de 2014 foi de R\$ 492,2 bilhões, sendo a agricultura responsável por 63,9% do VIB, com crescimento de 73% entre os anos de 2006 e 2015 (MAPA, 2015).

Nesse novo cenário do setor agrícola brasileiro, os agrotóxicos podem ser responsáveis por inúmeros problemas devido a incorreta utilização, em algumas situações, pelos agricultores, afetando o ambiente e a qualidade de vida tanto dos trabalhadores como dos consumidores, uma vez que podem consumir produtos com excesso de resíduos de pesticidas. O Brasil está entre os maiores consumidores de agrotóxicos do mundo, junto com China e os Estados Unidos. Segundo a Associação Brasileira de Saúde Coletiva (ABRASCO), um terço dos alimentos estão contaminados (ANVISA, 2011), e elevados níveis de contaminação humana e ambiental têm sido encontrados em regiões agrícolas no Brasil (CASSAL et al., 2014).

O uso de agrotóxicos na agricultura inevitavelmente gera impacto para o meio ambiente, mas é imprescindível se fazer o uso adequado do produto com acompanhamento ou orientação técnica. Quando usado corretamente, os efeitos negativos dos agrotóxicos são minimizados, ocasionando menor impacto para o meio ambiente e aumentando sua eficiência no controle de pragas ou plantas invasoras.

2.3 Dinâmica de moléculas biocidas no solo

O comportamento do agroquímico no solo depende da característica da molécula e do ambiente a que foi exposta, e por sua vez, a combinação desses fatores são

responsáveis pela concentração do biocida na solução do solo, persistência e local de depósito no ambiente. A Tabela 1 apresenta as principais características físico-químicas dos biocidas que influenciam diretamente no seu comportamento no solo.

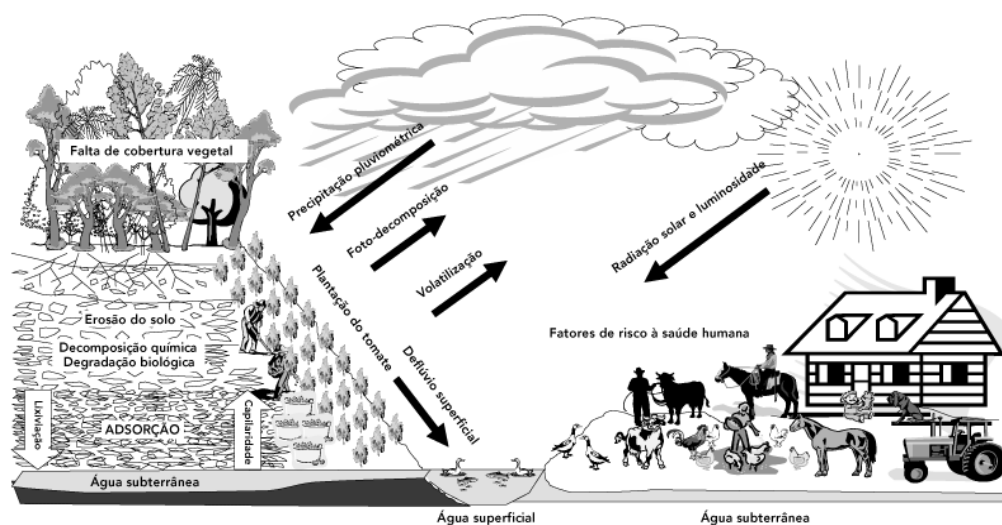
Tabela 1. Propriedades físicas e químicas dos pesticidas que influenciam seu destino no ambiente.

Coeficiente de partição ar-água ou constante da Lei de Henry (K_H)
Coeficiente de partição octanol-água (K_{ow})
Coeficiente de partição no solo ou coeficiente de sorção (K_d , K_{oc})
Dissociação ácido/base (pKa)
Degradação no ambiente (meia-vida, $t_{1/2}$)
Metabolismo em plantas e animais
Potencial de bioacumulação
Pressão de vapor (PV)
Solubilidade em água (S_w)

Fonte: Oliveira & Regitano (2009)

As moléculas dos herbicidas estão sujeitas a reações físico-químicas que define todos os processos inerentes a retenção, lixiviação, volatilização, fotodegradação, decomposição química e microbiológica, escoamento superficial e absorção pelas plantas (BAILEY & WHITE, 1970). As propriedades físicas, químicas e biológicas do solo (teor de matéria orgânica, tipo de argilominerais, textura, estrutura, relevo, pH, CTC, CTA, umidade, comunidade microbiana) e condições ambientais (temperatura, pluviosidade, luminosidade, umidade relativa do ar, intensidade dos ventos) são fatores decisivos no que diz respeito ao destino das moléculas biocidas. Muitos são os mecanismos de transporte dos biocidas (Figura 2) o que vai predominar o comportamento de uma molécula no ambiente, são suas características físico-químicas e os atributos edafoclimáticos do ambiente.

Figura 1. Mecanismos de transporte dos agrotóxicos no ambiente.



Fonte: Veiga et al. (2006).

A dinâmica das moléculas biocidas é avaliada no ambiente de acordo com processos relacionados com: a retenção, a transformação e o transporte. O Imazapic tem baixo potencial de volatilização e baixa susceptibilidade à degradação fotoquímica, uma vez que esta molécula faz parte de um grupo de princípios ativos que são usados como herbicidas aplicados em pré-emergência na cultura da cana. O período de aplicação do produto coincide com a época seca, o que, em conjunto com as características anteriormente citadas, confere uma boa eficiência nessas condições no combate as plantas invasoras (CHRISTOFFOLETI; LÓPEZ-OVEJERO, 2004). Os atributos microbiológicos do solo são fundamentais no processo de degradação da molécula, principal meio de dissipação do Imazapic no solo.

2.4 Groundwater Ubiquity Score – GUS

O comportamento de poluentes no solo depende em grande parte das características químicas do íon ou molécula e das propriedades físico-químicas do solo. Os processos de sorção (K_d , K_{oc} , K_F) são as propriedades mais importantes para prever o potencial de lixiviação de uma molécula herbicida (OLIVEIRA & REGITANO, 2009). O critério mais adotado para avaliar o potencial de contaminação de pesticidas é o adotado por Gustafson (1989), índice GUS ou índice de vulnerabilidade das águas subterrâneas (Groundwater Ubiquity Score – GUS) calculado a partir da correlação abaixo:

$$GUS = \log t_{1/2} (4 - \log K_{oc})$$

Em que GUS representa um índice adimensional, $t_{1/2}$ representa o tempo de meia-vida do herbicida no solo (dias) e K_{oc} representa o coeficiente de adsorção normalizado para o teor de matéria orgânica no solo ($L\ kg^{-1}$).

De acordo com o índice GUS, a molécula de herbicida tem alto potencial de lixiviação quando $GUS > 2,8$; valores entre $1,8 \leq GUS \leq 2,8$ são de potencial intermediário, e a molécula é não lixivante quando o composto apresenta $GUS \leq 1,8$. Outros critérios foram propostos com o mesmo objetivo, como o critério de Cohen (Cohen et al.1984), California Department of Food and Agriculture – CDFA (WIDERSON & KIM, 1986), contudo, o índice GUS é o critério mais adotado (OLIVEIRA & REGITANO, 2009). O índice GUS infere sobre o risco ambiental que determinados agrotóxicos impõe sobre a qualidade das águas subterrâneas e dessa forma priorizar o monitoramento de certos produtos químicos usados na agricultura. O Imazaquin e o Imazetapir, mesmo grupo químico do Imazapic, apresentaram índice GUS de 3,91 e 5,33 respectivamente, sendo inseridos no grupo de herbicidas com alto potencial de lixiviação (JÚNIOR, 2006).

O Imazapic é um herbicida cujo tempo de meia vida é de cerca de 120 dias (HARPER, 1994), no entanto, dependendo das condições ambientais, seu tempo de meia vida pode ser acima de 180 dias (INOUE, 2003). Frequentemente o Imazapic e demais herbicidas do grupo das imidazolinonas apresenta índice GUS acima de 2,8, conferindo-lhe alto potencial de lixiviação. Aliado ao seu potencial altamente tóxico (classe toxicológica II) a alta solubilidade, quando lixiviado para camadas mais profundas do solo, o Imazapic apresenta consequentemente alta persistência no ambiente.

2.5 Características gerais do Imazapic

O Imazapic ($C_{14}H_{17}N_3O_3$) é um herbicida pertencente ao grupo químico das imidazolinonas, classe toxicológica II, de controle seletivo aplicado em pré e/ou pós-emergência das plantas em culturas de: Amendoim (*Arachis hypogaea* L), Arroz (*Oryza sativa*), Milho (*Zea mays*), Soja (*Glycine max*) e Cana-de-açúcar (*Sacharum officinarum*) (ANVISA, 2013). O intervalo de segurança para a cultura da cana é de 150 dias quando usado em pré ou pós-emergência. Sua ação na planta se baseia na inibição da produção de aminoácidos de cadeia ramificada que atuam na síntese de proteínas e no crescimento

da célula (MARTINS et al., 2010). Apresenta toxicidade relativa para mamíferos, pássaros e anfíbios. O Imazapic tem alta solubilidade em água, e quando dissolvido, apresenta alto poder de contaminação das águas superficiais e subterrâneas, tanto se avaliado pelos critérios do EPA como pelo método de GUS (GONÇALVES et al., 2013). O Imazapic é um herbicida do tipo granulado dispersível, caráter ácido ($pK_a = 3,9$), usado no controle de plantas infestantes de folha estreita (liliopsidas) e de folha larga (magnoliopsida), controla até as espécies de difícil controle, como a tiririca (*Cyperus rotundus*) e *Cynodon* sp. (MONQUERO et al., 2010). Sua ação é resultado dos níveis de três aminoácidos alifáticos de cadeia ramificada valina, leucina e isoleucina, através da inibição do ácido hidroxiaacéticosintetase, também conhecido como enzima acetolactatosintase (AHAS), uma enzima comum na via biosintética desses aminoácidos (BASF, 2006).

Tabela 2. Dissociação de alguns dos principais herbicidas registrados para uso no Brasil e respectivos valores de pK_a .

Herbicida	Grupo químico	Tipo de dissociação	pK_a
Paraquat	Amônia quartenária (bipiridíliuns)	não-dissociável ⁽²⁾	-
2,4D	Derivado do ácido fenoxicarboxílico	ácido fraco ⁽⁵⁾	2,73 ⁽¹⁾⁽⁶⁾ 2,87 ⁽²⁾ 2,8 ⁽³⁾
Diuron	Uréias	não dissociável ⁽²⁾	-
Sulfentrazone	Triazolonas	ácido fraco ⁽²⁾	6,56 ⁽²⁾
Atrazine	Triazinas	base fraca ⁽³⁾	1,7 ⁽³⁾
Alachlor	Cloroacetanilidas	não-dissociável	-
Glyphosate	Organofosforados ou derivados da glicina	ácido forte ⁽²⁾	2,34 ⁽²⁾ Ácido: 2,6;5,6 e 10,3 ⁽³⁾ $pK_a(1)=2,35; pK_a(2)=5,84$ e $pK_a(3)=10,5$ ⁽⁴⁾
Imazapic	Imidazolinonas	Ácido fraco	$pK_a(1)=0,8; pK_a(2)=3,0;$ $pK_a(3)=6,0; pK_a(4)=11$ ⁽⁶⁾ $pK_a(1)=2,3; pK_a(2)=3,3$ e $pK_a(3)=10,8$ ⁽³⁾
Picloram	Derivado do ác. carboxílico	Ácido forte ⁽²⁾	$pK_a(1)=2,0; pK_a(2)=3,6$ e $pK_a(3)=11$ ⁽²⁾ 3,9 ⁽³⁾ 2,3 ⁽³⁾

pK_a = Dissociação ácido/base (pK_a)
Adaptado: Oliveira & Regitano (2009)

O produto Plateau, cujo princípio ativo é o Imazapic, é fabricado pela empresa BASF, sendo o mesmo registrado pelo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA). Segundo o fabricante, não ocorre volatilização no solo e mobilidade na planta, enquanto sua mobilidade no solo apresenta níveis intermediários. A Tabela 2 mostra mais de um valor de pKa, que está relacionado com a presença de grupos químicos passíveis de ionização dentro da molécula, de formas químicas disponíveis em relação ao princípio ativo.

Os herbicidas da tabela 2, incluindo o Imazapic, têm uma forte relação com o pH, uma característica dos pesticidas ácidos, que determinam a força iônica predominante na solução do solo. Quanto maior o pH, maior a sorção da molécula biocida, quando o pH da solução $> pK_a + 1$ (K_a = constante de dissociação ácida do produto), mais de 90% das moléculas do produto encontra-se na forma aniônica (dissociada), repelidas pelas cargas negativas que predominam no solo. A solubilidade desta molécula é de 2200 mg L⁻¹, o que implica numa alta solubilidade, persistentes em solos ácidos, tem meia-vida de 120 a 150 dias (RODRIGUES; ALMEIDA, 2005; VALENTE, 2012). Segundo a BASF (2006), a 25 °C, a solubilidade do Imazapic pode variar entre 2150, 36000, 479000 e 518000 ppm em água deionizada, estável a reações hidrolíticas em pH 5, 7, 9 e tampões. Sua degradação ocorre principalmente com a ação dos microrganismos (VENCIL, 2002), se o solo estiver seco, essa degradação parece não ocorrer, devido à baixa velocidade do processo (VENCIL, 2002), uma vez que a atuação e proliferação dependem da umidade e outras condições de ambiente, tais como: pH, riqueza mineral do solo, espécie de matéria orgânica e temperatura (PRIMAVESI, 2002). Sob condições anaeróbicas, o Imazapic é estável a degradação, com meia-vida calculada acima de 6 anos. A adsorção do Imazapic no solo, bem como outros pesticidas (fungicidas e inseticidas, por exemplo), pode afetar diretamente a persistência, degradação, movimentação no perfil e volatilização desse produto (MEURER, 2010), além da própria textura do solo e da CTC da argila. A adsorção do Imazapic aumenta em condições ácidas, e quando o solo apresenta elevados teores de matéria orgânica e argila (NOVO et al., 2008).

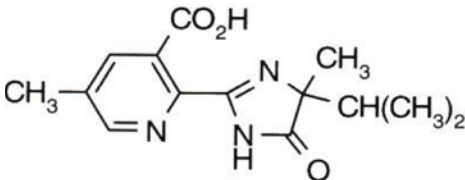
O grupo químico das imidazolinonas, o qual pertence o herbicida Imazapic, apresenta degradação lenta, molécula bastante influenciada pela ação microbiana e decomposição fotolítica (ALISTER; KOGAN, 2005), além de apresentar translocação apossimplástica (MONQUERO et al., 2010). Segundo Marinho (2009), deve haver um

controle rigoroso na aplicação do herbicida Imazapic, devido à baixa sorção apresentada, em todos os solos estudados das classes: Gleissolo Háplico Tb Distrófico, Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico, Plintossolo Háplico Distrófico e Latossolo Vermelho.

Há estudos inerentes a lixiviação e volatilização do Imazapic em solos tropicais do Brasil, não obstante, os estudos já realizados ainda não são suficientes, dada a grande diversidade de solos, diversidade climática, geográfica e geológica. A tabela 3 mostra algumas características físico-químicas da molécula do Imazapic, indicando seu potencial de contaminação.

Todas as informações citadas na tabela 3, quanto a solubilidade em água, coeficiente de adsorção ao carbono orgânico do solo (K_{oc}), meia-vida em solo ($t_{1/2}$), coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e índice GUS (Groundwater Ubiquity Score) a potencialidade do Imazapic, bem como demais agrotóxicos, com essas mesmas características, em ser lixiviado e contaminar lençóis freáticos tendo como base a meia-vida da molécula no solo. Quanto ao índice de GUS $< 1,8$, dificilmente o biocida irá se deslocar no perfil do solo, mas quando variar de $1,8 < \text{GUS} < 2,8$, encontra-se no limite de transição e quando o composto apresentar $\text{GUS} > 2,8$, o herbicida ou qualquer outro composto é passível de lixiviação, com grandes riscos de contaminação. Segundo Santos et al. (2011), o Imazapic tem potencial para contaminar águas subterrâneas através da lixiviação segundo critérios da $\text{GUS} = 3,50$, contribuindo para isso, a meia-vida em solo de 120 dias.

Tabela 3. Estrutura molecular, propriedades físico-químicas e classificação GUS sobre a probabilidade de contaminação da água de superfície por Imazapic.

Imazapic	
Grupo químico: Imidazolinonas	Estrutura molecular
Tipo de dissociação: Ácido fraco	
Peso molecular (g mol^{-1})	275,3
Solubilidade na água (mg L^{-1})	2200
K_{ow}^b	0,16 (pH 5); 0,01 (pH 7); 0,002 (pH 9)
K_{oc}^c (mL g^{-1})	206
pKa^d	2,0; 3,9-11,1
PV^e (mPa)	< 0.013

Tempo de meia-vida (dias)	120
GUS ^f	High potencial

Legenda: ^b coeficiente de partição entre n-octanol e água indica a forma do lipófilo ou hidrófilo no composto (HARPER, 1994).

^c Coeficiente de partição entre a matéria orgânica do solo e solução do solo. Tendência do composto a ser ligado ao solo (reação de sorção da molécula) (HARPER, 1994).

^d Indica o valor de pH que 50% das moléculas totais estão associados de uma forma neutra e 50% das moléculas totais são dissociados na forma iônica (HARPER, 1994).

^e Composto de volatilidade média pelo vapor de pressão (GAVRILESCU, 2005).

^f Método de classificação de potencial de contaminação das águas de superfície (alta, média e baixa, meia vida no solo, coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo e solubilidade em água.

Fonte: Martini et al. (2013) - Adaptado

As moléculas dos agrotóxicos, a exemplo do Imazapic, podem ser adsorvidas pelas partículas ativas do solo, representadas pelos coloides mineral e/ou orgânico, absorvidos pelas plantas e/ou lixiviados para as camadas subsuperficiais do solo, atingindo muitas vezes cursos subterrâneos de água (TONI et al., 2006).

O risco dos agrotóxicos atingirem os aquíferos subterrâneos pode ser determinado pelo transporte descendente, o qual depende de alguns fatores inerentes ao clima, propriedades do solo, práticas de manejo agrícola nas lavouras, profundidade do manancial e de características físico-químicas dos agrotóxicos. Para assegurar a qualidade das águas subterrâneas e superficiais, o Ministério da Saúde propôs o padrão de potabilidade para substâncias que representam riscos à saúde, entretanto, não faz menção ao VMP (Valor Máximo Permitido) para o Imazapic (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2011), como mostra a tabela abaixo:

Tabela 4. Princípios ativos de agroquímicos na água.

Parâmetro	CAS	VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)
2,4 D + 2,4,5 T	94-75-7 (2,4 D) 93-76-5 (2,4,5 T)	30
Alaclor	15972-60-8	20
Aldicarbe + Aldicarbesulfona +Aldicarbesulfóxido	116-06-3 (aldicarbe) 1646-88-4 (aldicarbesulfona) 1646-87-3 (aldicarbe sulfóxido)	10
Aldrin + Dieldrin	309-00-2 (aldrin) 60-57-1 (dieldrin)	0,03
Atrazina	1912-24-9	2
Carbendazim + benomil	10605-21-7 (carbendazim) 17804-35-2 (benomil)	120
Carbofurano	1563-66-2	7

Clordano	5103-74-2	0,2
Clorpirifós + clorpirifósoxon	2921-88-2 (clorpirifós) 5598-15-2 (clorpirifósoxon)	30
DDT+DDD+DDE	p,p'-DDT (50-29-3) p,p'-DDD (72-54-8) p,p'-DDE (72-55-9)	1
Diuron	330-54-1	90
Endossulfan(α β e sais) (3)	115-29-7; I (959-98-8); II (33213-65-9); sulfato (1031-07-8)	20
Endrin	72-20-8	0,6
Glifosato + AMPA	72-20-8 1066-51-9 (AMPA)	500
Lindano (gama HCH) (4)	58-89-9	2
Mancozebe	8018-01-7	180
Metamidofós	10265-92-6	12
Metolacoloro	51218-45-2	10
Molinato	2212-67-1	6
Parationa Metilica	298-00-0	9
Pendimentalina	40487-42-1	20
Permetrina	52645-53-1	20
Profenofós	41198-08-7	60
Simazina	122-34-9	2
Tebuconazol	107534-96-3	180
Terbufós	13071-79-9	1,2
Trifluralina	1582-09-8	20
Imazapic	104098-48-8	-

(VMP) – Valor Máximo Permitido; (CAS) – Número de referência de compostos e substâncias químicas pelo Chemical Abstract Service.

Fonte: Resolução CONAMA, (2008); MINISTÉRIO DA SAÚDE, (2011) - Adaptado.

Pouquíssimos herbicidas são mencionados na resolução do CONAMA nº 396/2008 e a Portaria do MS nº 518/2004 sobre padrões de potabilidade da água destinada ao consumo humano, sendo eles: alachlor ($20,0 \mu\text{g L}^{-1}$), atrazine ($2,0 \mu\text{g L}^{-1}$), 2,4-D ($4,0 \mu\text{g L}^{-1}$), glyphosate ($65,0 \mu\text{g L}^{-1}$), simazine ($2,0 \mu\text{g L}^{-1}$) e trifluralin ($0,2 \mu\text{g L}^{-1}$) etc. Esses herbicidas aparecem inclusive na lista de pesticidas avaliados pelo Ministério da Saúde. O Imazapic não está relacionado no grupo de substâncias orgânicas do Drinking Water Standards and Health Advisories Tables (USEPA, 2013), no entanto, o documento Imazapic – Human health and ecological risk assessment: Final report, da agência americana Forest Service, do Departamento de Agricultura (USDA, 2004), cita um Ingresso Diário Tolerável/IDT de $0,5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ (CETESB, 2007). A comunidade europeia estabeleceu limites para soma de todos os agrotóxicos encontrados na água,

podendo variar de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ a $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, esses limites estão dentro do padrão de potabilidade da água para consumo humano (SILVA et al., 2011).

2.6 Processos químicas de íons e moléculas no solo

2.6.1 Sorção

A sorção envolve mecanismos de troca de íons em reações de adsorção, dessorção e precipitação, depende do tipo e das propriedades do solo e do soluto. O conhecimento desses processos químicos é importante porque afetam a disponibilidade de nutrientes, a eficiência das moléculas biocidas de herbicidas, fungicidas e inseticidas e, sobretudo, a movimentação das moléculas, é importante do ponto de vista ambiental. A disponibilidade das moléculas no solo pode ser controlada, principalmente, por reações que ocorrem na interface sólido-solução, isto é, acumulação de uma substância em uma interface (MEURER, 2010), e são as que mais influenciam o destino dos herbicidas no ambiente (MARINHO, 2009). As partículas coloidais têm a característica de reter moléculas em sua superfície e quanto maior a superfície específica, mais eficiente se constitui o sólido na adsorção da molécula. É o que ocorre com a argila, por possuir tamanho coloidal, sua área superficial é bem maior quando comparado com as demais frações do solo (areia e silte). A complexidade das reações químicas envolvendo a sorção de elementos químicos no solo está ligada a diversas propriedades do solo, como pH, textura, potencial redox, composição das argilas, matéria orgânica, capacidade de troca de cátions (CTC), entre outras.

2.6.2 Adsorção

O termo adsorção indica a concentração ou acumulação de um soluto a uma superfície de um sólido por meio de forças de atração física ou química (OLIVEIRA & REGITANO, 2009). A fase sólida do solo é representada pelas partículas de areia, silte e argila e matéria orgânica.

As partículas de argila e a matéria orgânica humificada possuem os menores tamanhos em comparação com as partículas de areia e silte que compõe os solos. A argila tem uma superfície específica bem maior, devido ao seu tamanho coloidal. Dessa forma,

1g de argila corresponde a aproximadamente 1.000 vezes a área de exposição de 1g de areia grossa (SENGIK, 2003).

A adsorção é um agente controlador de toda atividade dos elementos químicos na solução do solo, bem como nos corpos de água naturais (McBRIDE et al., 1997). O fenômeno de adsorção funciona como mecanismo controlador das reações e comportamento iônico no solo, como a redução da lixiviação de moléculas tóxicas aos lençóis freáticos ou corpos de água superficiais.

2.6.3 Dessorção

O processo de dessorção se refere à liberação de uma substância ou material de uma interface entre a superfície sólida e uma solução (FREITAS et al., 2010), ou seja, é o mecanismo que envolve a liberação do íon da superfície do solo para a solução, desse modo, está diretamente relacionado à disponibilidade de nutrientes na solução do solo para as plantas. O conhecimento dos fatores que levam a dessorção é tão importante como os processos de adsorção (BOLT et al., 1986; MARTINS, 2005).

O herbicida Imazapic tem sua mobilidade no solo condicionada pelo pH, tornando-se mais disponível na solução do solo na medida que ocorre seu aumento. O grupo funcional ácido carboxílico da molécula de Imazapic em pH próximo a neutralidade encontra-se na forma dissociada, sendo repelidas pelas cargas negativas do solo. O condicionamento da molécula do Imazapic quanto a variação do pH é semelhante a todos os demais herbicidas pertencentes ao grupo das imidazolinonas. A isoterma de dessorção é representada pela quantidade de um herbicida ainda remanescente no solo (ou outro substrato) após o processo de dessorção, e a concentração liberada para a solução aquosa, originalmente sem o composto após o equilíbrio a uma determinada temperatura (VIEIRA et al., 1999). A dessorção, bem como outros processos que envolvem mineralização, adsorção, dissolução, precipitação, fertilização e a própria absorção, são determinantes no que se refere à distribuição dos componentes orgânicos ou inorgânicos no solo no espaço e no tempo, afetando o balanço das quantidades que entram e saem de certos elementos do solo.

2.6.4 Precipitação

A precipitação se refere à formação de um sólido durante uma reação química, formando compostos poucos solúveis e depende da quantidade do mineral em equilíbrio na solução do solo. As condições do solo são, nesse processo, condições de pH acima de seis favorece a dissociação de H^+ de grupos OH^- da matéria orgânica do solo e dos óxidos ali presente como Fe e Al, aumentando a adsorção e precipitação respectivamente (OLIVEIRA et al., 2002; CAMPOS, 2010).

2.7 Mineralogia dos solos

Os solos brasileiros apresentam uma grande variedade de minerais, sobretudo devido as variações climáticas que junto com outros fatores de formação dos solos, condicionam a mineralogia implicando em diversas reações importantes no pedoambiente. Conhecer a mineralogia da fração argila é imprescindível para avaliar a atividade físico-química do solo em função principalmente da quantidade e do tipo de argilominerais predominantes no solo e sua influência na adsorção das moléculas biocidas.

A interface sólido-solução dita os tipos e intensidade de reações, as quais podem envolver a molécula do Imazapic, objeto de estudo do presente trabalho. A fase sólida mineral pode ser subdividida em várias dimensões pelas diferenças que pode ser apresentada em relação a mineralogia e, por sua vez, ao comportamento físico-químico, além de constituir uma ferramenta imprescindível ao conhecimento e avaliação da gênese do solo (REZENDE, 2005)

Os minerais do solo são divididos em minerais primários (quartzo, feldspatos, piroxênio, anfíbolito, olivina, etc) e secundários que predomina na fração argila do solo, como caulinita, vermiculita, esmectitas, óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos (SCHUMANN, 1985). A fração argila é composta majoritariamente por minerais secundários dos grupos dos filossilicatos e óxidos de ferro e/ou alumínio. O tipo de mineral que predomina no pedoambiente condiciona diretamente os atributos químicos do mesmo, como por exemplo, a Capacidade de Troca de Cátions (CTC) e a área superficial específica (ASE). Minerais do tipo 1:1 como caulinita e óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos, têm baixa CTC, variando de 0 – 4 $cmol_c\ kg^{-1}$; os minerais do tipo 2:1 (não

expansivos) como as micas têm CTC alta, variando de 10 a 40 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, enquanto minerais do tipo 2:1 (expansivos) como a montmorilonita, vermiculita e esmectitas, a CTC é ainda mais elevada, variando de 100 a 150 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (MEURER, 2010). Essas características dos minerais expansivos são decorrentes das áreas internas dos minerais que aumentam suas ASE (MEURER, 2010). Os minerais secundários, sobretudo os argilominerais 2:1 têm um papel decisivo na retenção de resíduos tóxicos e adicionados ao solo, desempenhando um papel de filtração dos agentes contaminantes. Apesar da matéria orgânica não estar inserida na fase mineral do solo, tem uma importância ainda maior na adsorção de contaminantes devido a elevada CTC que pode chegar a 300 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (PIRES et al., 2004).

A carência de conhecimento sobre o comportamento do Imazapic no solo, relatada na literatura é preocupante, uma vez que o agrotóxico apresenta alta solubilidade e pode acarretar em alta mobilidade no solo, podendo apresentar dependência dos seus diferentes atributos e classes. A movimentação do Imazapic pode ser ainda maior, uma vez que a textura do solo é diretamente proporcional ao transporte vertical dos herbicidas. Dessa forma, solos de textura média ou arenosos possibilitam maior movimentação do produto para os aquíferos, aumentando os riscos de contaminação (SANTOS et al., 2013).

Em condições de solo em pH próximo a neutralidade, a molécula do Imazapic torna-se dissociada da fase sólida do solo, repelido pelas cargas negativas do solo. Nessas condições, os riscos de aumentar a mobilidade do Imazapic no perfil do solo tornam-no ainda mais perigoso para o ambiente, no que se refere à contaminação e poluição.

A interação molécula-fase sólida do solo ocorre através de cargas elétricas presentes nos minerais secundários e na matéria orgânica, e variam com o tipo de constituinte considerado (GOMES et al., 1997). A adsorção do Imazapic com argilas do tipo 1:1 corre no grupo OH^- na superfície externa ou nas faces quebradas dessas argilas. A adsorção aos óxidos de Fe e Al também deve ser considerada, podendo ocorrer por forças eletrostáticas ou por meio da formação de ligações covalentes com OH^- na superfície dos coloides (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989).

Para acrescentar mais informações sobre o comportamento do Imazapic no solo, pode-se usar como referência o Imazaquim, pertencente ao grupo das imidazolinonas, mesmo grupo químico do Imazapic e mesma forma de dissociação. Por exemplo, o valor de pK_a se refere a um valor de pH relacionado a dissociação de um grupamento da molécula, o que sugere que mais de um grupamento sofra dissociação. O pH do solo e o

tipo de argila predominante é fundamental na sorção do Imazaquim, o pH influencia sobremaneira o grupo químico das imidazolinonas na fração húmica e na fração mineral do solo, como mostra a tabela abaixo:

Tabela 5. Sorção de imazaquim em diferentes tipos de minerais de argila.

Mineral de argila	pH	Partição do imazaquim (sólido/líquido)
		$\mu\text{g g}^{-1} : \mu\text{g mL}^{-1}$
H-montmorilonita	3,3	2326:1
H-ilita	3,8	238:1
Al-montmorilonita	4,6	40:1
H-caulinita	5,0	2:1
H-vermiculita	6,7	0:1

Fonte: (DOLLING, 1985; OLIVEIRA & REGITANO, 2009).

2.8 Adsorção dos agrotóxicos

O processo de produção agrícola tem aumentado a utilização de moléculas com ação biocida, como inseticidas, fungicidas, nematicidas, herbicidas, (MEURER, 2010), na tentativa de atender a demanda alimentar. Além da ação tóxica do princípio ativo, esses produtos apresentam em sua composição substâncias ou moléculas potencialmente poluentes, como metais pesados, surfactantes e emulsificantes. A eficiência no controle de pragas, doenças e plantas daninhas alavancou o uso de pesticidas na produção agrícola em larga escala, sobretudo com a revolução verde na década de 1970 (STEFFEN et al., 2011). Os pesticidas podem ser classificados quanto a sua composição química, compondo diversas estruturas moleculares tais como: Organoclorados, Organofosforados, Carbanatos, Triazinas, Piretróides, Dinitroanilinas e Cloroacetamidas.

Os estudos voltados para entender a dinâmica de pesticidas no ambiente são realizados por meio de comportamento das biomoléculas, e esse comportamento influencia fortemente seu poder poluente no solo e envolve: retenção, transformação e transporte (OLIVEIRA & REGITANO, 2009). Alguns fatores interferem na biodegradação do composto químico como sua adsorção ao meio ou baixa solubilidade (DAMS, 2006).

2.8.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são definidas como as curvas indicadas pelo soluto entre as fases sólida e líquida em estabilidade para distintas concentrações do soluto analisado. São classificadas como isotermas linear ou não linear, como é o caso das isotermas propostas por Freundlich e Langmuir (CASTELLAN, 2008).

A adsorção de íons em solos pode ser representada graficamente a partir de modelos de isotermas de adsorção, mostrando a relação entre quantidade de íon adsorvido à fase sólida e a concentração na solução numa determinada temperatura (MEURER, 2010). As moléculas biocidas são adsorvidas pelos minerais (argilominerais e óxidos) e orgânicos, esse processo perdura até chegar numa relação de equilíbrio que pode ser alterado por alguns fatores como pH, pressão e temperatura (FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009). Os modelos de isotermas mais utilizados são os desenvolvidos por Langmuir e Freundlich. Na Figura 1 são demonstrados quatro tipos de isotermas utilizadas para descrever a relação entre a quantidade de íon adsorvido na fase sólida e sua concentração na solução do solo.

2.8.2 Isoterma Linear

A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. O modelo linear se baseia na sorção de soluto em concentrações infinitamente crescentes (FAGUNDES; ZUQUETTE, 2009), e é representado pela equação abaixo:

$$S = K_d C_{eq} \quad (1)$$

onde K_d é o coeficiente de partição expresso pelo coeficiente angular da reta ($L \text{ mg}^{-1}$); C_{eq} é a concentração final da solução em equilíbrio (mg L^{-1}) e S é a massa de soluto adsorvido por unidade de massa de sólido (mg g^{-1}).

2.8.3 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich, equação desenvolvida empiricamente, e mesmo não tendo uma base teórica, descreve os resultados de adsorção através de experimentos

(LINHARES et al., 2008), apresentando falhas no sistema de adsorção quando submetido a concentrações elevadas. O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do corante na solução (SANTOS, 2011).

O modelo de Freundlich considera energias superficiais heterogêneas (ÖZACAR; SENGIL, 2003; SHAWABKEH; TUTUNJI, 2003; PAPIC, 2004; NAMANE, 2005; GOMES, 2013), usado para descrever sistemas de adsorção de íons, moléculas ou substâncias nas superfícies dos adsorventes do solo como argilominerais, óxidos e matéria orgânica (MEURER, 2010). A equação de Freundlich pode ser usada para descrever fenômenos de adsorção e a quantificação do conteúdo de íons presentes no solo (VALLADARES et al., 1998). Mesmo sendo um modelo empírico, descreve bem os dados de ensaio de adsorção (GOMES, 2013).

A equação de Freundlich é expressa por:

$$S = K_F C_{eq}^n \quad (2)$$

onde S é a quantidade de substâncias que é adsorvida (mg g^{-1}); C_{eq} é a concentração em equilíbrio na solução (mg L^{-1}); K_F é o coeficiente de adsorção de Freundlich (L mg^{-1}); e n indica qualitativamente a reatividade dos sítios de ligação do solo.

2.8.4 Isoterma de Langmuir

Apesar do modelo de Langmuir ter sido usado inicialmente para a adsorção envolvendo gás em superfícies metálicas, é aplicado em muitos outros processos de adsorção levando em consideração a monocamada em superfície de um adsorvente contendo números finitos de sítios (SANTOS, 2010). Esse modelo é muito usado para descrever a adsorção específica de ânions em solos, equação expressa por:

$$S = \frac{S_M K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (3)$$

onde S é a quantidade de íon adsorvido na fase sólida (mg g^{-1}); C_{eq} é a concentração de íons na solução de equilíbrio com a fase sólida (mg L^{-1}) K_L é uma constante relacionada

com a energia de ligação do composto no solo ($L \text{ mg}^{-1}$); e S_M é a capacidade máxima (quantidade máxima) que a fase sólida pode adsorver do íon em estudo (mg g^{-1}).

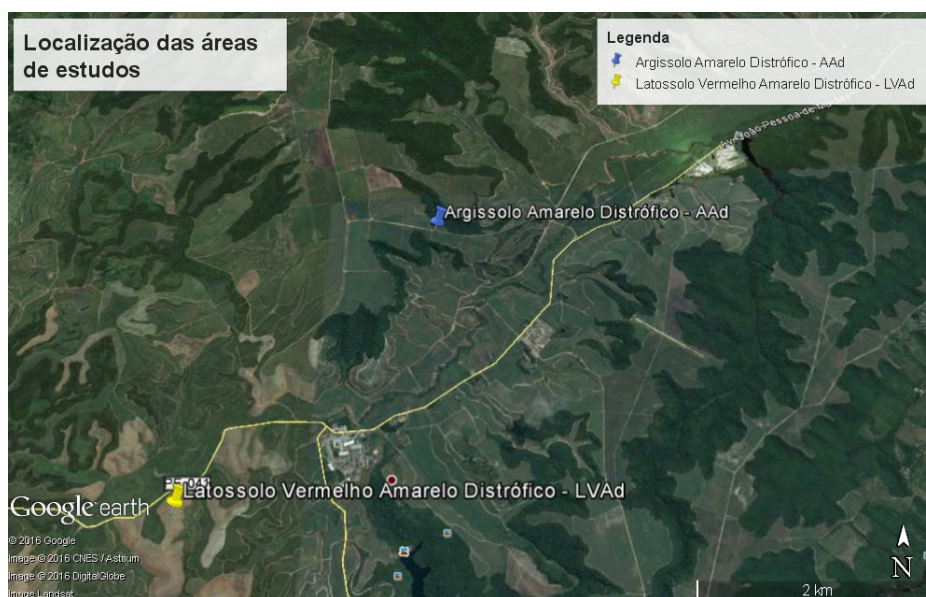
Há muitos modelos de adsorção, no entanto, a equação de Langmuir ganhou destaque por fornecer parâmetro quantitativo, relacionado a máxima capacidade de adsorção (S_M), e um quantitativo que expressa a energia de ligação (K_L) (LINHARES et al., 2008).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Área de estudo

Neste trabalho, foram estudados dois tipos de solos, uma área de Argissolo Amarelo Distrófico – meia encosta - (AAd, 7° 47' 59,02" S e 35° 0' 18,45" W) e Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico – topo - (LVAd, 7° 49' 28,61" S e 35° 1' 31,10" W). Os solos estudados são de textura média (AAd) e argilosa (LVAd), cuja atividade agrícola é a cana-de-açúcar, cultivada na área há vários anos. Foram realizadas análises físicas, químicas, mineralógicas, microbiológicas e determinação do teor residual do herbicida Imazapic nas camadas de 0-20, 20-40 e 40-60 cm e, em seguida, procedeu-se aos estudos das isotermas de adsorção em lotes de equilíbrio. A figura abaixo mostra as duas áreas de estudo:

Figura 2. Localização das áreas onde foram amostrados os solos para estudos.



Fonte: Google Earth, (2016)

Sobre os solos da região estudada, pode-se afirmar que são profundos, bem drenados e com diminuição da fertilidade natural devido ao intemperismo, clima quente e úmido, formando solos bastante evoluídos. O clima é denominado Tropical chuvoso com verão seco, com média anual de precipitação de 1.867 mm. A vegetação é composta por Floresta Subperenifólia de Restinga (CPRM, 2005).

3.2 Coletas das amostras

As amostras foram coletadas aleatoriamente na área com 10 amostras compostas nas camadas de 0-20, 20-40 e 40-60 cm e em seguida levadas para o Laboratório de Avaliação de Contaminação do Solo (LACS) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) para a realização das análises necessárias.

3.3 Preparo das amostras

As amostras levadas para o laboratório foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm para a obtenção de Terra Fina Seca ao Ar (TFSA). Após a obtenção da TFSA, outros preparos foram realizados nas amostras de acordo com a metodologia de cada análise.

3.4 Análises químicas

As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Fertilidade do Solo e no Laboratório de Avaliação da Contaminação do Solo – LACS, ambos do Departamento de Energia Nuclear – DEN da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). As análises laboratoriais consistiram na determinação do pH em água e KCl, Carbono orgânico (CO), Fósforo disponível (P), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e Alumínio (Al^{3+}) trocáveis, Potássio (K) e Sódio (Na) trocáveis e acidez potencial ($\text{H}^+\text{+Al}$). Todas as análises foram realizadas conforme o manual de análises químicas de solo (EMBRAPA, 2009).

3.4.1 pH em água e em KCl

A determinação do pH em água e KCl 1 mol L^{-1} foi realizada através do potencial eletrônico por meio de eletrodo imerso em suspensão no solo na proporção de 1:2,5.

3.4.2 Carbono Orgânico

O Carbono Orgânico foi determinado pelo método de Walkley & Black modificado que se baseia na oxidação da matéria orgânica via úmida usando o Dicromato de Potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) seco em estufa a 105°C e dissolvido em meio sulfúrico,

empregando-se como fonte de energia o calor desprendido do aquecimento em chapa quente. Após a oxidação, todo o excesso de dicromato foi titulado com sulfato ferroso amoniacal ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.4.3 Fósforo Disponível

O Fósforo disponível foi determinado em solução Mehlich-1 a partir de leituras em curva padrão e extrato do solo em fotocolorímetro no comprimento de onda de 660 nm.

3.4.4 Complexo Sortivo

As análises de Cálcio, Magnésio e Alumínio trocáveis extraível foram realizadas através de extração com solução de Cloreto de Potássio (1 mol L^{-1}), na proporção de 1:10 entre o solo e o extrator. A determinação do Cálcio e do Magnésio foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica e o Alumínio extraível por titulação, na presença do indicador azul de bromotimol, com NaOH ($0,025 \text{ mol L}^{-1}$) como titulador.

O Potássio e o Sódio trocáveis foram determinados diretamente no extrato do solo obtido com a mistura de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ (Mehlich-1), por fotometria de chama.

3.5 Análises físicas

As análises físicas foram realizadas no Laboratório de Física do solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE). Os atributos analisados foram: Granulometria, relação silte/argila, Densidade do solo (D_s), Densidade das partículas (D_p), Porosidade Total, Argila total e argila dispersa em água (ADA). Todas as análises foram realizadas conforme o manual de análises químicas de solo (EMBRAPA, 1997).

3.5.1 Granulometria

As análises granulométricas foram realizadas com TFSA (Terra Fina Seca ao Ar) e dispersante hidróxido de Sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, agitando por 16h em agitador tipo Wagner. O fracionamento da areia foi feito com peneira $0,053\text{mm}$ (80 mash) e as frações

de silte e a argila foram recolhidas em provetas de 1000 mL e o volume completado até 960 mL. A fração argila foi determinada com densímetro e a fração silte determinada por diferença entre a massa total de areia e argila (EMBRAPA, 1997).

3.5.2 Densidade do solo (D_s)

O solo foi coletado em estruturas indeformadas em anel de volume conhecido com amostrador de Uhland e posteriormente seco em estufa a 105°C e pesado após 24 h. A densidade foi calculada através da fórmula:

$$D_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (4)$$

Onde D_s é a densidade do solo (kg dm^{-3}), M_s é a massa de solo seco em estufa a 105°C (kg) e V_s é o volume do solo no cilindro (dm^3).

3.5.3 Densidade da partícula (D_p)

A densidade da partícula foi calculada pelo método do balão volumétrico contendo solo seco em estufa a 105°C. Amostra de 20 g de solo foi posta em balão de 50 mL e o volume completado com álcool a 70%. O cálculo para a determinação da densidade da partícula foi realizado através da fórmula a seguir:

$$D_p = \frac{a}{50 - b} \quad (5)$$

onde D_p é a densidade da partícula (g cm^{-3}), a é solo seco em estufa; b igual ao volume (mL) de álcool etílico e 50: Constante

3.5.4 Porosidade total

A porosidade total foi calculada usando valores de densidade da partícula e da densidade do solo, conforme a expressão:

$$Pt = \left(1 - \frac{D_s}{D_p} \right) 100 \quad (6)$$

onde Pt é a porosidade total (%), D_p a densidade da partícula e D_s é a densidade do solo.

3.6 Análises mineralógicas

As análises foram realizadas por difratometria de raios-X (DRX) em amostras de argila montadas na forma de pó não orientado (suporte de metal) e orientadas (suporte de vidro), em equipamento XRD 6100 da Shimadzu do Laboratório de Cristaloquímica e Micromorfologia da Unidade Acadêmica de Garanhuns (UAG/UFRPE).

A argila foi previamente macerada em almofariz de ágata e os espectros de DRX foram obtidos na seguinte configuração: Velocidade de 1° min (2θ); amplitude de 5 a 50° (2θ); radiação de Cu Kα a 30 kV e 30 mA e com monocromador de grafite. As amostras montadas em suporte de vidro foram submetidas aos pré-tratamentos de eliminação de óxidos de ferro por ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (MEHRA & JACKSON, 1960) e saturação com K, para posterior aquisição dos espectros nas temperaturas de 25, 350 e 500°C (JACKSON, 1975).

Os critérios empregados para interpretação dos difratogramas foram baseados no espaçamento interplanar (d) e no comportamento dos picos de difração frente aos tratamentos de saturação, conforme apresentado por JACKSON (1975), BROWN & BRINDLEY (1980) e MOORE & REYNOLDS (1989).

3.6.1 Determinação da cristalinidade da Caulinita (Ct)

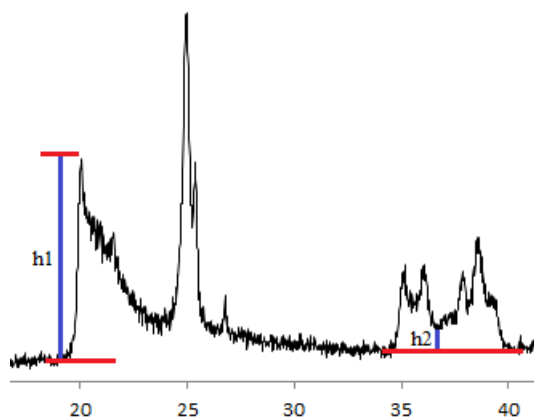
A determinação da cristalinidade da caulinita (Ct) do AAd e do LVAd foi realizada pelo método de Hughes & Brown (1979), índice (HB). Utilizaram-se amostras de argila desferrificadas, com solução Éteres Dibutil carbitol (DCB), e montadas em lâminas de metal na forma de pó não orientado. O Índice é obtido empiricamente da intensidade do reflexo (020) a 0,446 nm (h1) e do background (h2) a cerca de 0,243 nm, calculado através da seguinte expressão:

$$I (HB) = \frac{1,93h_1}{h_2} \quad (7)$$

onde I representa a Intensidade; 1,93 uma constante; h₁ a altura 1; h₂ a altura 2.

A figura 3 apresenta um gráfico de como é determinado o índice de Hughes & Brown (1979).

Figura 3. Índice de Hughes & Brown (1979).



Fonte: O autor, 2016

3.7 Uso de herbicidas nas áreas de cultivo de cana-de-açúcar

O herbicida Imazapic (princípio ativo no produto comercial Plateau da Basf) é geralmente aplicado ao solo como pré-emergente no cultivo da cana na mata norte do estado e também usado associado a outros herbicidas como: o Isoxaflutole, Imazapyr, Amicarbazone, Diuron, Hexazinone, Sulfentrazone, entre outros, ou de aplicações isoladas do Imazapic, no controle de plantas daninhas.

No Latossolo Vermelho Amarelo distrófico - LVAd são aplicados 150 g ha⁻¹ do herbicida Provence (i.a. isoxaflutole 75%) mais 160 g ha⁻¹ do herbicida Plateau (i.a. imazapic 70%) em um volume de calda (água mais produtos diluídos) de 180 L ha⁻¹, ou seja, em cada 180 litros de calda de pulverização tem-se 0,15 kg de Provence e 0,16 kg de Plateau.

No Argissolo Amarelo distrófico - AAd, as dosagens utilizadas são de 150 g ha⁻¹ de Plateau mais 150 g ha⁻¹ de Dinamic (i.a. Amicarbazone 70%), sendo utilizados 150 L ha⁻¹ de volume de aplicação. As últimas aplicações nas duas áreas de estudo foram realizadas em janeiro de 2015.

3.8 Ensaio experimental da cinética e isoterma de adsorção

O estudo de cinética foi realizado para identificar o equilíbrio de adsorção da molécula com o tempo. No estudo de isotermas de adsorção foram usados os modelos de Freundlich, na sua forma linear e direta, Langmuir e a isoterma linear.

3.8.1 Cinética de adsorção

O ensaio de cinética de adsorção consistiu em misturar em frasco (falcon) de reação, o volume (V_i) de 10 mL de soluto, de concentração conhecida de Imazapic de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ (C_0), e massa de solo de 5,0 g (m_s), com intervalos de tempo de: 2h, 6h, 12h, 18h, 24h, 36h e 48h, caracterizando 7 pontos para os ensaios da cinética. A concentração da molécula do herbicida Imazapic adsorvida foi estimada pela diferença entre a concentração da solução antes do contato com o solo (C_0) e da concentração de equilíbrio (C_{eq}) obtida do extrato ao final de cada tempo (t).

O ensaio da cinética de adsorção foi realizado em tubos de centrífuga falcon de 50 mL. O pH da solução foi ajustado para os mesmos valores do pH em água de cada camada do solo, o ajuste foi realizado com solução de ácido clorídrico-água (1:2, v/v). A solução foi agitada em posição horizontal a 250 rpm nos tempos citados acima. O sobrenadante foi filtrado através de membranas de $0,45 \mu\text{m}$ e analisadas em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (Hight Performance Liquid Chromatography-HPLC) do Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE.

3.8.2 Isotherma de adsorção

O ensaio de isotermas de adsorção foi conduzido de forma semelhante à cinética de adsorção, repetindo o procedimento no que se refere ao volume de 10 mL de soluto e 5,0 g solo. Foi utilizado para a isoterma de adsorção o tempo de 24 h, que confere o tempo de equilíbrio dos ensaios da cinética. As concentrações do herbicida Imazapic (mg L^{-1}) foram usados nos ensaios de isotermas de adsorção com três repetições de: 20, 50, 125, 255, 510, 1020, 1590 e 2040 mg L^{-1} . Assim como nos ensaios da cinética de adsorção, o soluto teve o pH ajustado para os mesmos valores de pH das respectivas camadas de solo,

centrifugadas e filtradas em membranas de 0,45 µm e o extrato analisado no HPLC. A concentração da molécula do herbicida Imazapic adsorvida pelos coloides do solo foi estimada pela diferença entre a concentração da solução antes do contato com o solo (C_0) e depois do equilíbrio atingido (C_{eq}). Os cálculos para a avaliação da concentração adsorvida da molécula foram realizados conforme a equação 8 (LAVORENTI et al., 2003):

$$S = \frac{(C_0 - C_{eq})V_l}{m_s} \quad (8)$$

Os pares de pontos (C_{eq} , S) foram plotados em um gráfico S vs. C_{eq} (isoterma de adsorção), sendo as curvas experimentais ajustadas pelo modelo que melhor representa os dados.

3.9. Estimativa de sorção

3.9.1 Coeficiente de partição (K_d)

A sorção foi avaliada por meio da estimativa do coeficiente de partição (K_d) calculado através da relação entre a concentração do herbicida em solução e aquela sorvida ao solo. O K_d é estimado pela equação a seguir:

$$K_d = \frac{S}{C_{eq}} \quad (9)$$

Onde K_d é o coeficiente partição e S e C_{eq} representam a espécie química adsorvida e a concentração que permanece na solução de equilíbrio respectivamente.

3.9.2 Coeficiente de adsorção normalizado para o teor de carbono orgânico (K_{oc})

O teor de carbono orgânico do solo é um importante atributo para prever a capacidade de adsorção, o coeficiente de adsorção uma vez normalizado pelo teor de matéria orgânica, passa a ter valores independentes do tipo de solo (WAGENET; RAO, 1990; OLIVEIRA; REGITANO, 2009). A normalização de K_d para o teor de C orgânico foi calculada conforme a relação:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} 100 \quad (10)$$

Onde f_{oc} indica o teor (dag kg^{-1}) de C orgânico do solo.

3.9.3 Análise dos dados

Para a análise estatística dos dados, foram realizados cálculos das médias e desvio padrão das três repetições. Com auxílio do programa SigmaPlot, versão 11 (SIGMA PLOT, 2008), foi estimado o melhor ajuste dos dados experimentais utilizando os modelos de isothermas Linear, de Freundlich e Langmuir nas suas formas diretas.

Para a obtenção dos parâmetros das isothermas de adsorção a partir dos dados experimentais, foram empregados os modelos nas formas não-linear e linearizadas, conforme apresentado na Tabela 6 (LINHARES et al., 2008; WU et al., 2014).

Os parâmetros dos modelos Lineares, de Freundlich e Langmuir nas formas linearizadas foram determinados na análise de dados por Regressão utilizando o Excel (Microsoft Professional Plus 2013). O modelo linear foi determinado diretamente no Excel usando a equação 9.

Tabela 6. Modelos de Isotermas de Freundlich e Langmuir não linear e linearizados, bem como equações utilizadas no SigmaPlot para os ajustes diretos dos modelos.

Modelo	Freundlich	Langmuir
Não linear	$S = K_F C_{eq}^n$	$S = \frac{S_M K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}$
Linearizado	$\ln S = \ln K_F + n \ln C_{eq}$	Modelo 1 $\frac{1}{S} = \frac{1}{S_M} + \frac{1}{K_L S_M C_{eq}}$ Modelo 2 $\frac{S}{C_{eq}} = \frac{1}{K_L S_M} + \frac{C_{eq}}{S_M}$
Ajuste direto com o SigmaPlot	$y = ax^b$	$q = \frac{cz}{1 + dz}$

S - quantidade de adsorção em equilíbrio (g kg^{-1}); K_F - Constante de Freundlich relacionadas com a capacidade de adsorção (g kg^{-1})(L g^{-1}); C_{eq} - Concentrações de líquidos no equilíbrio (g L^{-1}); n - Constante relacionada com a intensidade de adsorção; $a - K_F$; $b - n$; $x - C_{eq}$; S_M - Quantidade de adsorção correspondente à cobertura monocamada (g kg^{-1}); K_L - Constante de Langmuir (L g^{-1}); $q = S$; $c = S_M K_L$; $z = C_{eq}$; $d = K_L$.

Fonte: O autor, 2016

3.9.4 Estimativa de lixiviação através do índice GUS

Para estimar a lixiviação do Imazapic, foi usado o índice GUS proposto por Gustafson (1989). O índice GUS representa um índice empírico adimensional baseado no valor de K_{oc} (L kg^{-1}) e do tempo de meia-vida $t_{1/2}$ (dias). Quando o índice GUS < 1,8 o herbicida é considerado não lixiviável enquanto que índices superiores a 2,8 são considerados lixiviáveis e, valores entre 1,8 e 2,8 são de comportamento intermediário. O índice GUS foi calculado pela a equação seguinte:

$$GUS = \log t_{1/2} (4 - \log K_{oc}) \quad (11)$$

3.10 Desenvolvimento experimental

3.10.1 Determinação do teor de herbicida Imazapic residual no solo sob cultivo de cana-de-açúcar.

A extração de resíduo de Imazapic no Argissolo Amarelo distrófico – meia encosta - (AAd) e no Latossolo Vermelho Amarelo distrófico – topo - (LVAd) foi procedido nas

três camadas (0-20, 20-40 e 40-60 cm), pesando-se 5g de TFSA em tubos Falcon. Foi utilizado 10 mL de acetonitrila (9:1, v/v) como solvente para extração do herbicida Imazapic.

O ajuste do pH é um fator importante no processo de extração de herbicida, o pH do solvente foi reduzido para 2,0 com solução aquosa de ácido fosfórico (1:1, v/v). Esse ajuste é indicado para herbicidas do grupo das imidazolinonas (FURLONG, 2000; VIGNA et al., 2006, GONÇALVES, 2007). Após 20 minutos de agitação horizontal os tubos foram centrifugados a rotação de 3600 rpm por 10 minutos, o sobrenadante foi removido e transferido para recipiente de vidro.

3.10.2 Padrão Analítico do herbicida Imazapic

A tabela 7 apresenta o tipo de herbicida, fornecedor, grau de pureza e o CAS do padrão analítico e o fornecedor:

Tabela 7. Padrão Imazapic.

Padrão analítico sólido	
Herbicida	Imazapic
Fornecedor	Accustandard, Inc
Grau de pureza	99,5%
CAS	104098-48-8

Fonte: O autor, 2016

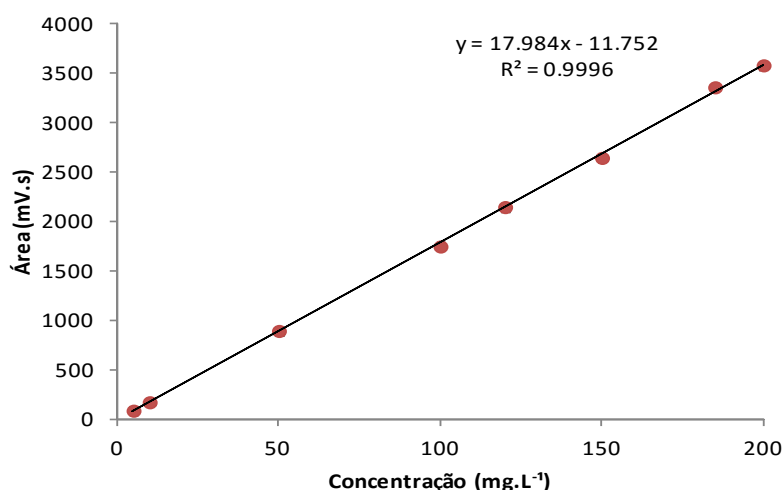
A concentração analítica estoque de 250 mg foi preparada através de dissolução em acetonitrila e armazenada em fracos âmbar a temperatura de -18°C.

3.10.3 Curva analítica e linearidade

A quantificação da solução de equilíbrio (C_{eq}) do produto comercial (mg L^{-1}) foi realizado pelo método do padrão interno. Sendo assim, a partir da solução estoque de 250 (mg L^{-1}) foram preparadas soluções de trabalho em acetonitrila utilizadas para construção das curvas analíticas para HPLC. A partir das diluições com água deionizada da solução estoque foram preparadas soluções do herbicida Plateau (Imazapic) 5, 10, 50, 100, 120, 150, 185 e 200 (mg L^{-1}). Com a curva foi possível relacionar as áreas dos picos em concentração em (mg L^{-1}). Através da curva, pode-se observar a sensibilidade do detector e a capacidade de fornecer dados diretamente proporcionais a concentração da molécula

usada no experimento dentro de níveis conhecidos de aplicação como coeficiente de determinação (r^2) a linearidade do HPLC. O r^2 da curva de linearidade foi igual a 0,999, indicando uma excelente qualidade da curva ajustada aos pontos experimentais.

Figura 4. Curva analítica preparada a partir da solução estoque de 250 (mg L⁻¹) e diluídas em concentrações que variaram de 5 a 200 (mg L⁻¹) de Imazapic com 99,5% de grau de pureza.



Fonte: O autor, 2016

3.10.4 Concentrações do herbicida Plateau (produto comercial Imazapic) utilizadas nos ensaios de isoterma

As concentrações utilizadas nos ensaios de isoterma de adsorção estão descritas na tabela 8. As concentrações variaram de 20 a 1020 (mg L⁻¹) perpassando as concentrações reais utilizadas em campo, que, conforme a indicação, deve-se aplicar em solos arenosos e argilosos a concentração de 140 e 180 (mg L⁻¹) respectivamente. O herbicida Plateau tem 70% de pureza e os 30% restante do produto comercial é composto por material inerte.

Tabela 8. Concentrações do herbicida Plateau utilizadas nos ensaios de isoterma de adsorção.

Pontos da Isoterma	Concentração do Plateau (mg L ⁻¹) (70% de pureza)	Concentração do Imazapic (mg L ⁻¹)
1	20	14
2	50	35
3	125	87,5
4	255	178,5
5	510	357
6	1020	714
7	1590	1113
8	2040	1428

Fonte: O autor, 2016

3.10.5 Fase móvel, vazão e comprimento de onda.

A fase móvel utilizada consistiu em uma mistura de acetonitrila:água (60:40, v/v), acidificada a pH 3,0 com ácido fosfórico (1:1, v/v), vazão de cerca de 2,0 mL min⁻¹. O comprimento de onda máximo para a detecção foi realizado em 212 nm. A coluna usada nas análises do HPLC foi a phenomenex 250 x 6,60 mm de 5 microm.

3.10.6 Análise cromatográfica por cromatografia líquida de alta precisão com detector Diodo Array (HPLC-DAD)

As análises cromatográficas por HPLC-DAD foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

3.11 Carbono da Biomassa Microbiana do Solo

As amostras foram coletadas após dois meses da queima da palha da cana. Foram pesadas sete subamostras de 20g de solo (TFSA), uma das subamostras foi usada para a determinação da capacidade máxima de retenção de água. As amostras foram umedecidas a 60% da capacidade de campo (CC) e incubadas por 72 horas em sacos plásticos abertos para ativação dos micro-organismos. Após o tempo determinado, as amostras foram transferidas para frascos de vidro de 300 mL.

Para a determinação do carbono da biomassa microbiana, utilizou-se o método da irradiação-extração, de acordo com Islam e Weil (1998), que consiste no uso de energia eletromagnética (micro-ondas), causando efeito na transferência de energia e temperatura, levando a um rompimento celular com liberação dos compostos intracelulares.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Atributos físicos

Os atributos físicos estão expostos na tabela 9. De acordo com os valores dos atributos físicos, há predomínio da fração areia na TFSA em todas as camadas (exceto na camada de 40-60 cm no LVAd onde a fração predominante é o silte), variando de 322 a 486 e 582 a 854 g kg⁻¹ no LVAd e AAd respectivamente, sendo a areia grossa superior aos teores de areia fina em todas as camadas. O predomínio da areia total sobre as demais frações e da areia total sobre a areia fina, infere sobre a resistência do material de origem aos agentes de intemperismo físicos e químicos, mesmo em condições climáticas que favorecem esse fenômeno. Os baixos teores de argila e os elevados teores de areia, principalmente nas duas primeiras camadas em AAd, denota um desenvolvimento mais incipiente do solo, o que pode estar relacionado com composição mineralógica do material de origem, com predomínio de minerais mais resistentes como o quartzo.

A relação silte/argila (S/A) apresenta os valores mais baixos nos horizontes superficiais com 0,71 e 0,42 no LVAd e no AAd respectivamente, aumentando a concentração desta fração com a profundidade, exceto para a camada de 40–60 cm no AAd. A relação S/A é um índice importante na avaliação do estágio de intemperismo do solo, onde valores de $S/A > 1$ faz referência a um indicativo de solos jovens (CAVALCANTI et al., 2013). Quanto menor a relação S/A maior a concentração de argila. Esta fração devido a sua característica coloidal tem uma área superficial específica bem maior, providas de cargas elétricas que participa da adsorção de substâncias como íons e/ou moléculas. A argila dispersa em água (ADA H₂O) em geral foi baixa, variando de 0 a 13 g kg⁻¹ de solo, tendo os coloides do solo baixa ou nenhuma capacidade de repelir-se entre si. Segundo Sengik (2003), a dispersão é influenciada pelo tamanho das partículas do solo, hidratação da micela dos coloides por valores de pH mais elevados, quando a superfície dos coloides se acha no máximo de eletronegatividade. As cargas eletroquímicas são responsáveis pelo fenômeno de floculação e dispersão (BENITES; MENDONÇA, 1998). Em geral, os menores valores de ADA H₂O se concentraram na última camada, coincidindo com os menores valores de pH, resultando em maiores índices de grau de floculação (GF), este último parâmetro mostra a proporção da fração argila não dispersa.

No LVAd, a densidade da partícula (D_p) é menor na camada superficial variando de 2,51 a 2,53 nas camadas de 0-20 e 40-60 cm respectivamente. A D_p na camada superficial no AAd foi ligeiramente maior, onde predomina a fração areia sobre as demais camadas. No AAd, a D_p variou de 2,54 a 2,49 diminuindo com a profundidade, coincidindo com a diminuição da fração areia e aumento da fração argila.

Tabela 9. Atributos físicos dos solos estudados, mata norte de Pernambuco.

Prof.	Granulometria da TFSA					A D H ₂ O	G F	S/A	AF/AT	Ds	Dp	Pt
	Areia			Silte	Argila							
	Grossa	Fina	Total									
---cm---	-----g kg ⁻¹ -----					%				----g cm ⁻³ ----	-----%----	
LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico												
0-20	268	218	486	214	300	8	75	0,71	0,45		2,51	
20-40	244	179	423	347	230	3	89	1,51	0,42		2,53	
40-60	190	132	322	378	300	0	100	1,26	0,41		2,53	
ARGISSOLO AMARELO Distrófico												
0-20	618	236	854	43	103	5	56	0,42	0,28	1,58	2,54	38
20-40	524	204	728	106	166	13	26	0,64	0,28	1,63	2,53	35
40-60	398	184	582	118	300	4	87	0,39	0,32	1,58	2,49	38

ADA H₂O: argila dispersa em água; GF: grau de floculação; S/A: relação silte/argila; AF/AT: relação areia fina/areia total; Ds: densidade do solo; Dp: densidade da partícula; Pt: porosidade total.

Fonte: O autor, 2016

4.2 Atributos químicos

Os resultados da caracterização química dos solos são apresentados na Tabela 10. De acordo com os valores de pH em água, o solo apresenta reações neutras ($\text{pH} = 7,0$), mediantemente ácidas ($\text{pH} = 5,1$ a $5,7$) a fortemente ácidas ($\text{pH} < 5,1$) (FIGUEIREDO, 2013). Nas camadas 0-20 e 20-40 cm do AAd, observa-se um decréscimo no valor de pH de 7,0 para 4,4 e 4,2 respectivamente. De forma geral, os valores de pH foram diminuindo com a profundidade. Apenas para efeito de comparação, a faixa de pH que apresenta maior disponibilidade de nutrientes para a maioria das culturas se encontra entre 5,8 e 6,5, e para a cultura da cana-de-açúcar, a faixa de pH ideal encontra-se a níveis levemente ácidos em torno de 6,5 (IPA, 2015). Solo com pH muito baixo pode proporcionar toxidez do Al^{3+} e/ou deficiência de alguns minerais como Ca^{2+} e K^+ (CARVALHO et al., 2013). O pH 7,0 na camada superficial do AAd deve-se aos efeitos da adubação orgânica através de fertirrigação com vinhaça e prática de calagem. Os valores do pH em KCl foram inferiores aos valores de pH em água, resultando em ΔpH negativos em todas as camadas, indicando predominância de cargas negativas no solo, sendo o menor valor encontrado na camada de 20-40 cm (AAd).

Nas duas áreas de estudo, as bases trocáveis tiveram seus maiores valores nas camadas superficiais, se destacando o Mg^{2+} (LVAd) e o K^+ (AAd) com valores de 1,46 e 2,02 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ respectivamente (tabela 10). Entre as bases, o K^+ apresentou a maior concentração no AAd com 2,02 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. O destaque observado para o K^+ está relacionado com o acréscimo deste nutriente via vinhaça por fertirrigação, subproduto bastante rico em íons K^+ e também disponibilizado através de adubação química. A soma de bases (SB) apresentou valores variando entre 0,52 a 2,0 e 0,45 a 2,75 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ no LVAd e no AAd, respectivamente, sendo os maiores valores situados nas camadas superficiais dos solos. No AAd, a SB foi maior quando comparado com o LVAd.

Os baixos valores de bases trocáveis conferem ao solo caráter distrófico, não ultrapassando 27% de saturação por bases (V) (exceto para as camadas de 0-20 dos dois solos), em geral, a saturação por bases foi alta ($> 50\%$), baixa (26 a 50%) e muito baixa ($< 26\%$) (IPA, 2015).

Os teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} foram baixos, sendo a concentração do Mg^{2+} um pouco mais elevada no LVAd na camada superficial. As concentrações de Na^+ apresentaram baixos valores em todas as camadas estudadas, o que pode estar associado as características do material de origem e da elevada precipitação que auxilia a lavagem de

bases como o Na^+ que variou de 0,06 a 0,13 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. O LVAd apresentou os maiores valores de Na^+ , principalmente na camada superficial (0,13 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$).

Os valores de Al^{3+} aumentaram com a profundidade nas duas áreas de estudo. As concentrações de Al^{3+} variaram de 0,2 a 0,7 e 0 a 1,7 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de solo no LVAd e no AAd, respectivamente. A Capacidade de Troca de Cátions (CTC) apresentou valores de 5,2 a 7,2 e 4,3 a 6,7 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ no LVAd e no AAd, respectivamente. Os maiores valores de CTC foram encontrados na camada superficial e subsuperficial do AAd e LVAd respectivamente. A menor CTC na camada superficial está relacionado com a menor concentração de argila nessa camada (apenas 10% de argila).

Os valores de P foram elevados no LVAd e no AAd, apresentando teor de 21,9 mg kg^{-1} na camada de 20-40 cm no AAd, e teor de 40,5 mg kg^{-1} na camada superficial do LVAd, valor provavelmente influenciado pela adubação química fosfatada e a textura arenosa da camada de 0-20 cm, permitindo maior disponibilidade do fósforo devido a menor concentração de argila. A concentração de Carbono Orgânico Total (COT) variou de 10 a 16,0 g kg^{-1} , sendo as maiores concentrações encontradas nas camadas superficiais para ambos os solos.

Tabela 10. Atributos químicos dos solos estudados da mata norte de Pernambuco.

Camad	Prof. ---cm---	pH Água	KCl	Δ pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H + Al	SB	CTC	V ----%----	m	P (mg kg ⁻¹)	COT (g kg ⁻¹)
-----cmol _c kg ⁻¹ -----																
LVAd-LATOSSOLO VERMELHO AMARELO Distrófico (Topo)																
1	0-20	5,2	4,2	-1,0	0,37	1,46	0,07	0,11	0,2	5,2	2,0	7,2	28	9	20,3	16
2	20-40	4,7	3,8	-1,0	0,27	0,17	0,07	0,09	0,4	6,0	0,60	6,5	9	40	21,9	14
3	40-60	4,7	3,7	-1,0	0,23	0,16	0,05	0,09	0,7	4,7	0,52	5,2	10	56	21,4	12
AAd-ARGISSOLO AMARELO Distrófico (Meia encosta)																
1	0-20	7,0	5,7	-1,3	0,41	0,18	2,02	0,13	0	1,6	2,75	4,3	64	0	40,5	16
2	20-40	4,4	2,4	-2	0,20	0,02	0,19	0,06	1,0	6,2	0,47	6,7	7	68	19,6	12
3	40-60	4,2	3,5	-0,8	0,21	0,01	0,17	0,06	1,7	4,7	0,45	5,1	9	79	21,2	10

COT: Carbono Orgânico Total; SB: Soma de Bases; T: Capacidade de Troca de Cátions efetiva; V%: Saturação por Bases; m: Saturação por Alumínio; P: Fósforo.

Fonte: O autor, 2016

4.3 Atributos Mineralógicos dos solos

De acordo com os resultados da análise por DRX da fração argila, os solos apresentam uniformidade mineralógica, (Figuras 5, 6, 7, 8, 9 e 10). A fração argila do AAd e do LVAd são constituídas principalmente por caulinita, quartzo, goethita e hematita. Esses minerais são comuns em clima quente e úmido, em condições de boa drenagem, que favorecem a formação de solos bastante intemperizados (processos de monossialitização).

No AAd, a fração argila apresentou dolomita (Dm) na camada de 0-20 cm, provavelmente devido a aplicação de corretivos de pH para o cultivo da cana-de-açúcar. A identificação da caulinita (Ct) se deu por meio dos picos de difração relativos aos espaçamentos basais, dos planos (001) e (002), que colapsaram após aquecimento a 550°C.

Picos não comuns em solos foram observados na argila em pó. A ausência desses picos após o tratamento das argilas (eliminação de carbonatos e desferriificação) descarta qualquer relação com as amostras dos solos estudados.

Figura 5. Difratogramas de raios X da fração argila do AAd da camada 0-20 cm. (Ct-caulinita; Qz-quartzo; Dm-dolomita; Gt-goethita).

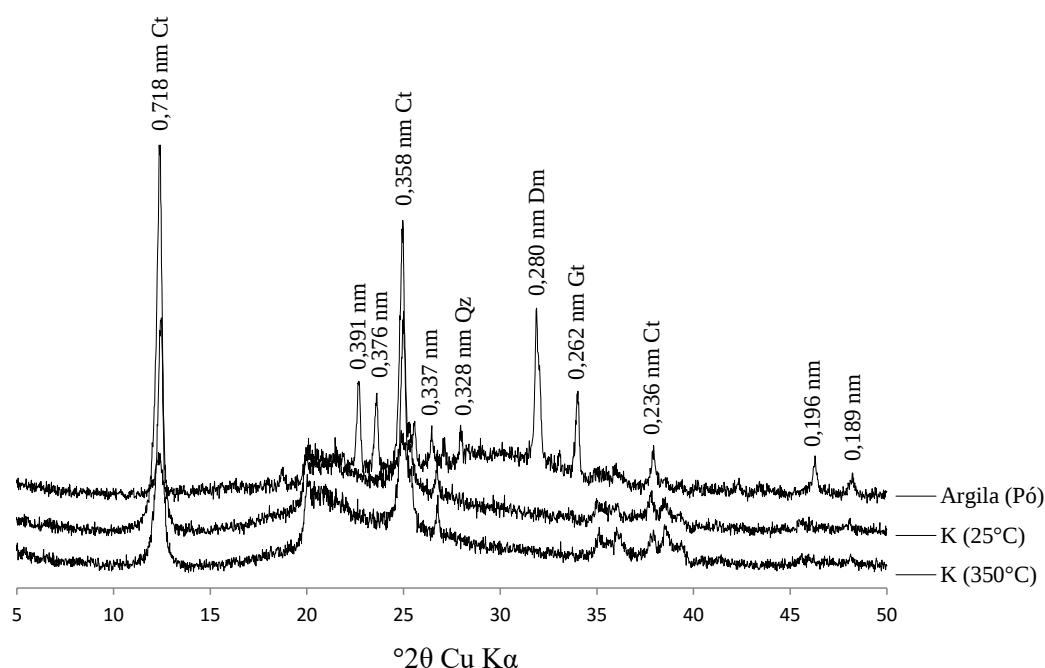


Figura 6. Difratogramas de raios X da fração argila do AAd da camada 20-40cm. (Ct-caulinita; Qz-quartzo; Gt-goethita; Hm-hematita).

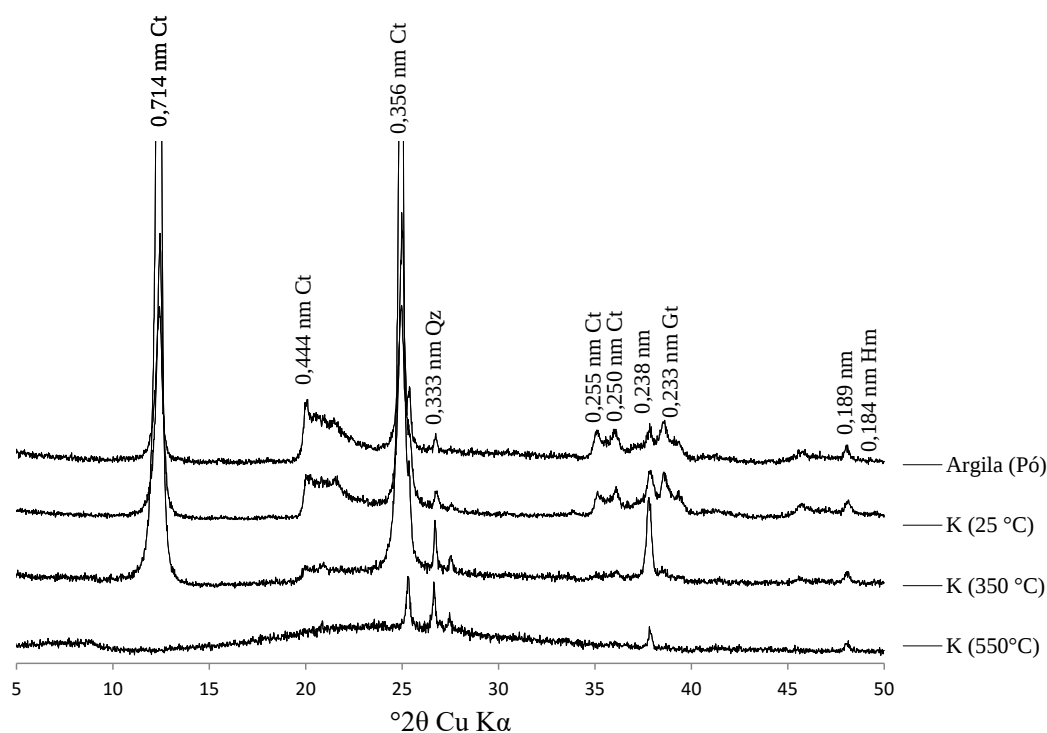


Figura 7. Difratogramas de raios X da fração argila do AAd da camada 40-60 cm. (Ct-caulinita; Qz-quartzo; Gt-Goethita; Hm-Hematita).

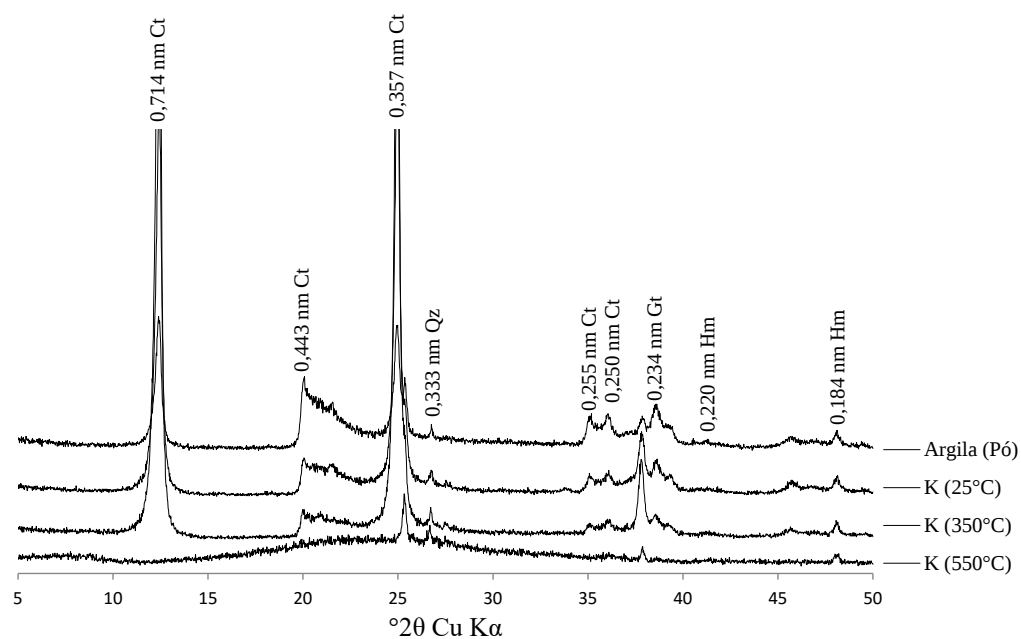


Figura 8. Difratomogramas de raios X da fração argila do LVAd da camada 0-20 cm. (Ct-caulinita; Qz-quartzo; Gt-goethita).

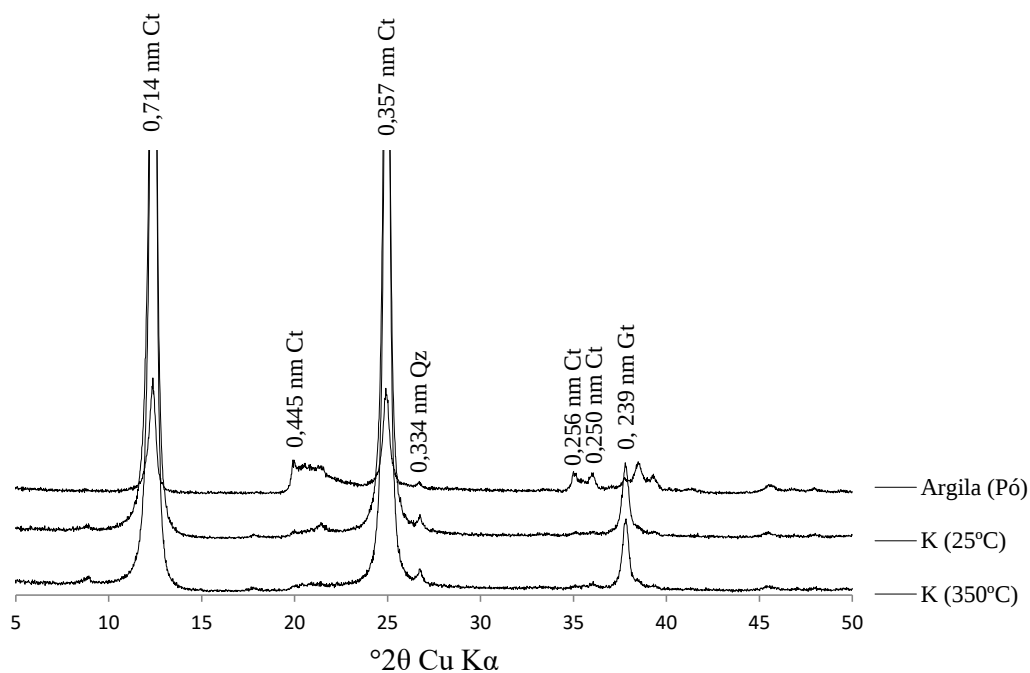


Figura 9. Difratomogramas de raios X da fração argila do LVAd da camada 20-40 cm. (Ct-caulinita; Qz-quartzo; Gt-goethita; Hm-hematita).

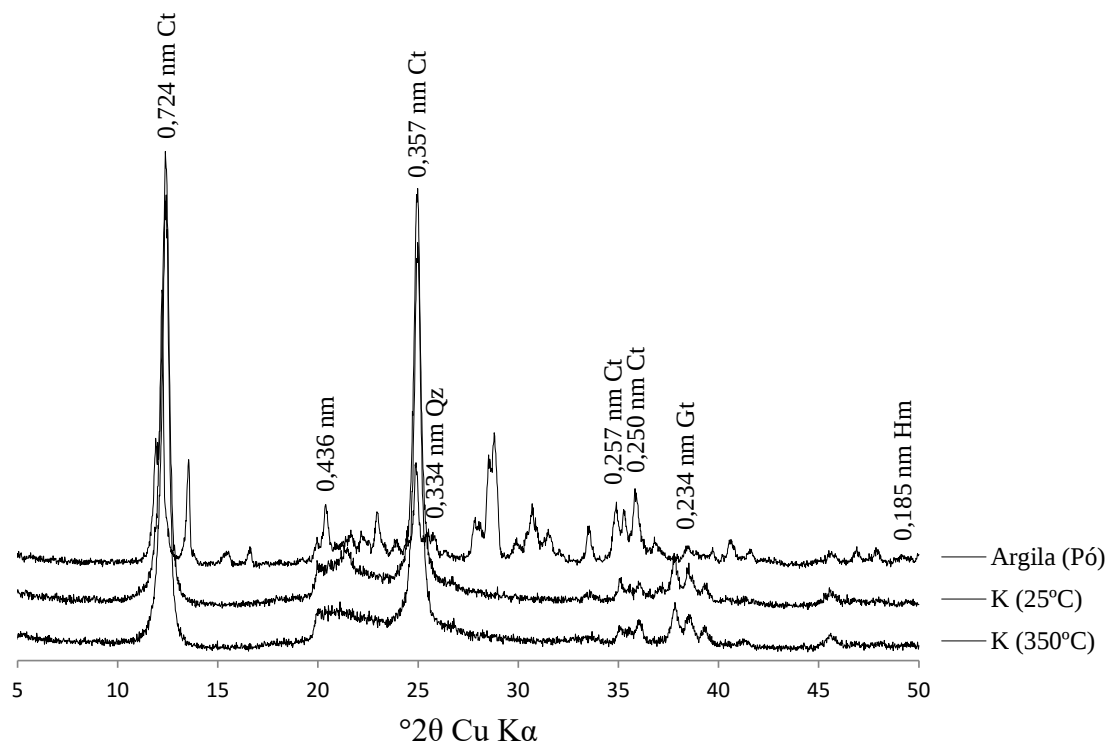
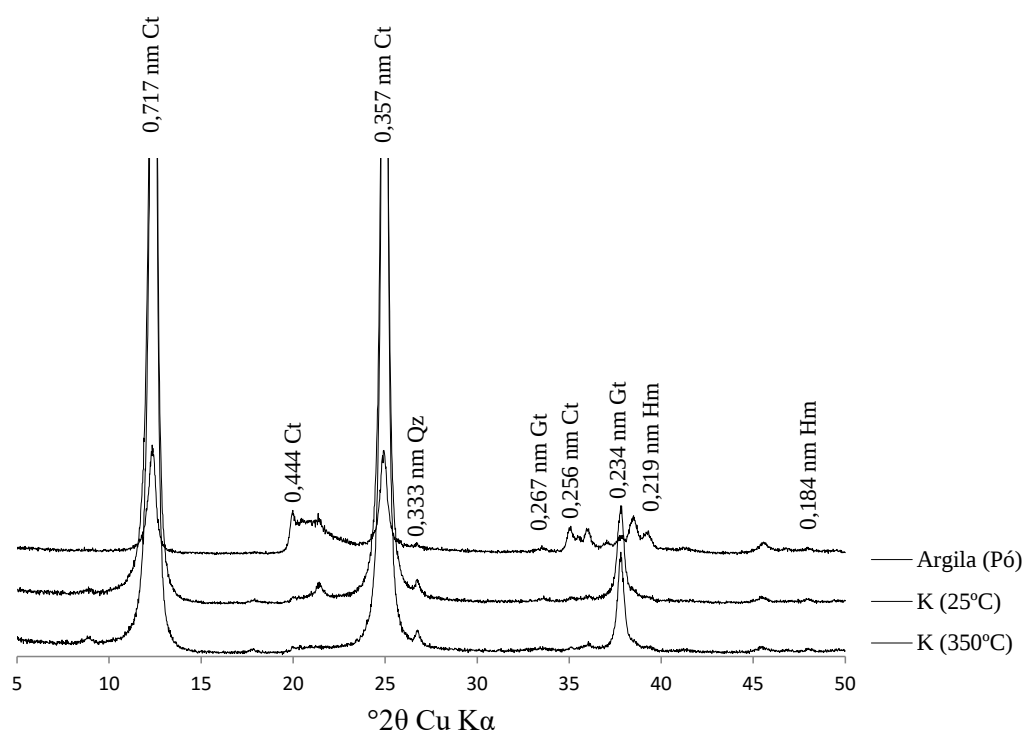


Figura 10. Difratogramas de raios X da fração argila do LVAd da camada 40-60 cm. (Ct-caulinita; Qz-quartzo; Gt-goethita; Hm-hematita).



Fonte: O autor, 2016

4.3.1 Determinação da cristalinidade da caulinita (Ct)

Os dois solos estudados têm na fração argila mineralogia predominantemente caulinitica. A fim de identificar alguma diferença na qualidade da Ct, foi realizada a determinação da sua cristalinidade pelo método de Hughes & Brown (1979). Os índices HB dos dois solos foram semelhantes, indicando que a fração argila é predominada por caulinitas com elevado grau de desordem estrutural ou baixo índice de cristalinidade. Os valores determinados variaram de 15,83 a 16,40 e 9,65 a 12,48 no LVAd e no AAd respectivamente (Tabela 11), sendo crescentes com a profundidade.

Tabela 11. Índice de cristalinidade da Ct do LVAd e AAd pelo método de Hughes & Brown (1979).

Camada	HB
Cm	Ct
LVAd	
0-20	15,83
20-40	----
40-60	16,40
AAd	
0-20	----
20-40	9,65
40-60	12,48

HB Índice de Hughes & Brown

Fonte: O autor, 2016

Minerais de baixa cristalinidade geralmente apresentam alta área superficial específica (HUGHES & BROWN, 1979) e, conseqüentemente, maiores reações de superfície, tais como adsorção e complexação de íons metálicos e ou compostos orgânicos, implicando numa maior CTC. A caulinita tem área superficial específica (ASE), variando entre 5 e 30 m² g⁻¹ (MEURER, 2010).

A tendência de aumento da cristalinidade da Ct com a profundidade sugere uma maior adsorção nas camadas superficiais. Valores acima de 40 indicam alta cristalinidade de caulinitas enquanto valores situados entre 3,7 e 10 indicam predominância de caulinitas desordenadas (NESTOR KAMPF et al. 2012).

Mesmo apresentando textura areia franca e franca arenosa nas camadas 0-20 e 20-40 respectivamente, o AAd apresentou valores ligeiramente menores do índice HB, comparado com o LVAd. Na camada 40-60, onde foi possível se fazer uma correlação entre os valores de adsorção e o índice HB, o Imazapic foi mais adsorvido no LVAd quando comparado com o AAd (Tabela 11).

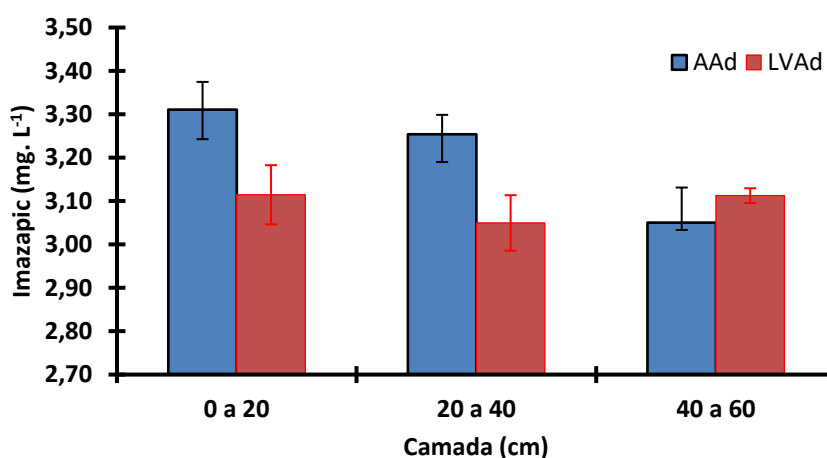
Não foi possível calcular o índice de cristalinidade das camadas 20-40 cm (LVAd) e 0-20 cm (AAd) devido a existência de impurezas nos difratogramas da argila não orientada. Dessa forma, não foi possível correlacionar a cristalinidade da caulinita com os valores de adsorção destas camadas. De qualquer forma, os índices de cristalinidade da Ct são próximos para ambos os solos, não sendo, portanto, um fator determinante para justificar o maior potencial de adsorção do LVAd.

4.4 Determinação do teor de Imazapic no solo

Foram encontrados presença do Imazapic nas profundidades de 0-20, 20-40 e 40-60 cm tanto no LVAd como no AAd, indicando lixiviação da molécula para as camadas mais profundas, como mostra a figura 11. As concentrações encontradas foram semelhantes entre camadas, variando de 3,31 a 3,1 e 3,20 a 2,41 mg L⁻¹ no AAd e no LVAd, respectivamente.

A molécula presente nos solos apresentou uma tendência de comportamento distinto nos dois solos estudados, enquanto que no AAd a concentração do Imazapic assume comportamento decrescente, diminuindo em profundidade, no LVAd a concentração é ligeiramente maior na camada superficial se mostrando praticamente constantes nas camadas de 20-40 e 40-60 cm, como mostra a figura 11.

Figura 11. Concentrações de Imazapic no AAd e LVAd



Fonte: O autor, 2016

A menor concentração de Imazapic nas camadas mais profundas do LVAd pode estar relacionada com a compactação do solo, impedindo que o mesmo infiltre para camadas mais profundas.

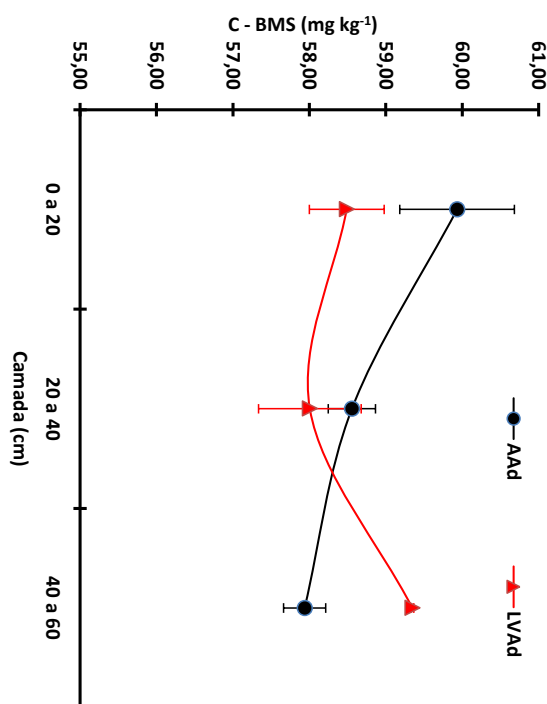
A presença da molécula de Imazapic em todas as camadas do solo, inclusive nas camadas mais profundas, infere sobre a baixa adsorção a fase mineral do solo, seu potencial de lixiviação e sua disponibilidade no ambiente. Segundo Correia et al. (2007),

a maior capacidade de adsorção do solo representa um fator decisivo na ocorrência de compostos químicos no ambiente, pois a capacidade de adsorção da molécula ao solo define seus efeitos ecotoxicológicos, toxicológicos e sua capacidade de biodegradação.

4.5 Carbono da Biomassa microbiana do Solo (C-BMS)

A determinação do carbono da biomassa microbiana (C-BMS) se constitui numa ferramenta estratégica para estimar o tamanho dos reservatórios mais ativos da matéria orgânica do solo, sendo esses reservatórios constituídos por vários grupos de microrganismos entre eles estão inseridos os fungos, bactérias e actinomicetos. O carbono da biomassa microbiana do solo (C-BMS) foi determinado nas três camadas e nas duas áreas de estudo em solos cultivados com cana, em cultivo onde se faz a queima da palha. Os valores obtidos para o AAd e o LVAd variaram de 57,94 a 59,93 e 58,0 a 59,35 (mg kg^{-1}) respectivamente, sendo os maiores valores encontrados no AAd obedecendo uma variação decrescente em função da profundidade do solo como mostra a figura 12. No AAd, a camada 0-20 cm é arenosa, constituída por cerca de 85% de areia, no entanto, a biomassa da cultura da cana-de-açúcar e a fertirrigação utilizando a vinhaça se constituíram em ferramentas imprescindíveis para o suprimento de matéria orgânica (MO), podendo influenciar a adsorção da molécula do Imazapic no solo. O C-BMS é sensível ao uso e ocupação do solo, tendo teores bem menores quando comparados com sistemas naturais de mata (EVANGELISTA, 2013). O C-BMS é influenciado pelos períodos do ano e pelo tipo de sistema de cultivo que é implementado. Galdos (2009) observou maiores teores de C-BMS em sistemas de cultivo onde não se faz a queima da cana. Abbruzzini, (2009) observou valores de C-BMS de $144,2 \text{ g kg}^{-1}$ de solo em profundidades de 0-10 cm em sistema de cultivo com queima da palha enquanto que o maior valor encontrado foi em mata nativa (608,5). Os teores de C-BMS encontrados no AAd e LVAd, na camada superficial, estão bem abaixo dos encontrados por Geraldos et al. (2009), 144 a 412, Czycza (2009), 468, Júnior e Melo (2000), 200 g kg^{-1} , em solos cultivados com cana. O baixo teor de C-BMS encontrados no AAd e LVAd auxilia a persistência do Imazapic no solo

Figura 12. Carbono da biomassa microbiana do solo (C-BMS) para o AAd e o LVAd.



Fonte: O autor, 2016

No LVAd obteve-se as menores concentrações de carbono da biomassa microbiana e não obedeceu a uma tendência decrescente com profundidade, um comportamento incomum segundo Perez et al. (2005), que observaram que os valores de carbono da biomassa microbiana decresceram com a profundidade no Latossolo Vermelho-Amarelo e em Argissolos durante o ano em condições naturais de solos.

Embora o AAd e o LVAd apresentem a mesma concentração de COT, ambos com 16 g kg⁻¹ de solo na camada superficial (tabela 10), pode existir diferença na qualidade do carbono orgânico do solo e, dessa forma, influenciando a atividade microbiana. Segundo Karlen et al. (1994) e Cardoso (2008), alterações na quantidade e na qualidade da matéria orgânica dos solos, resultantes de ação antrópica, como agroecossistemas, podem ter impacto em todas as propriedades do solo e influenciar a disponibilidade de nutrientes e a atividade microbiana.

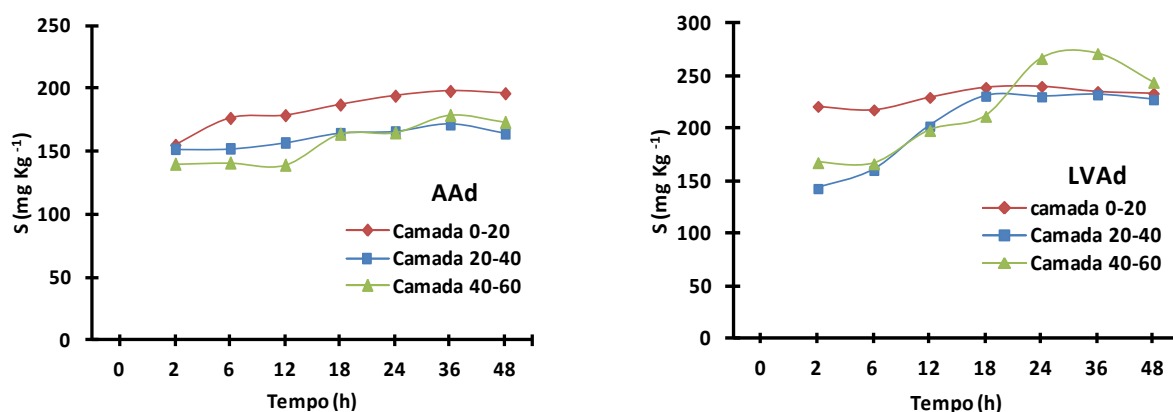
O grupo das imidazolinonas é degradado principalmente através da ação microbiana (FLINT; WITT, 1997; LOUX et al., 1989; KRAEMER et al., 2008). Dessa forma, os níveis da atividade microbiana são os principais agentes de dissipação da molécula no ambiente. A degradação do imazapyr, por exemplo, herbicida do mesmo grupo das imidazolinonas, foi 2,3 a 4,4 vezes mais lenta em solos esterilizados, quando

comparada em solos em condições naturais (WANG et al., 2005). A susceptibilidade da molécula Imazapic a ação microbiana do solo, confere aos microrganismos importância imprescindível como agentes dissipadores da molécula no ambiente. No entanto, dependendo da concentração usada em campo, os herbicidas bem como outros pesticidas, podem afetar sobre maneira os microrganismos do solo. Perucci et al. (2000) e Li et al. (2004) observaram redução dos teores de C-BMS quando usado Imazapyr, mesmo grupo químico do Imazapic. A atividade microbiana do ambiente depende de indicadores de qualidade do solo de natureza física, química e biológica, este último engloba a respiração basal e o Carbono da Biomassa Microbiana do Solo (C-BMS) (ARAÚJO, et al. 2007).

4.6 Cinética de Adsorção do Imazapic

As curvas de cinética de adsorção do Imazapic (figura 13) mostram que o Imazapic entrou em equilíbrio com o solo cerca de 18 horas do início do ensaio, sendo que a variação na adsorção no AAd foi pequena entre o início da cinética e o tempo de equilíbrio, ocorrendo de 2 a 18 horas, sugerindo assim uma ocupação mais rápida nos sítios de adsorção. A elaboração dos ensaios de isotermas de adsorção só foi conduzida a partir dos ensaios de cinética e de equilíbrio do processo.

Figura 13. Curvas de cinética de adsorção para o AAd e o LVAd.



Fonte: O autor, 2016

A cinética de adsorção do LVAd teve comportamento diferente, tendo uma variação na adsorção mais lenta entre o início da cinética até a fase de equilíbrio, embora tenha entrado em equilíbrio cerca de 18 horas, mesmo tempo alcançado no AAd. A

quantidade adsorvida no período de equilíbrio (18 horas) para o LVAd e o AAd variaram de 163,8 a 186,9 e 211,8 a 239,3 mg L⁻¹ respectivamente (tabela 12).

Tabela 12. Concentrações da molécula de Imazapic adsorvida em intervalos de tempo crescentes.

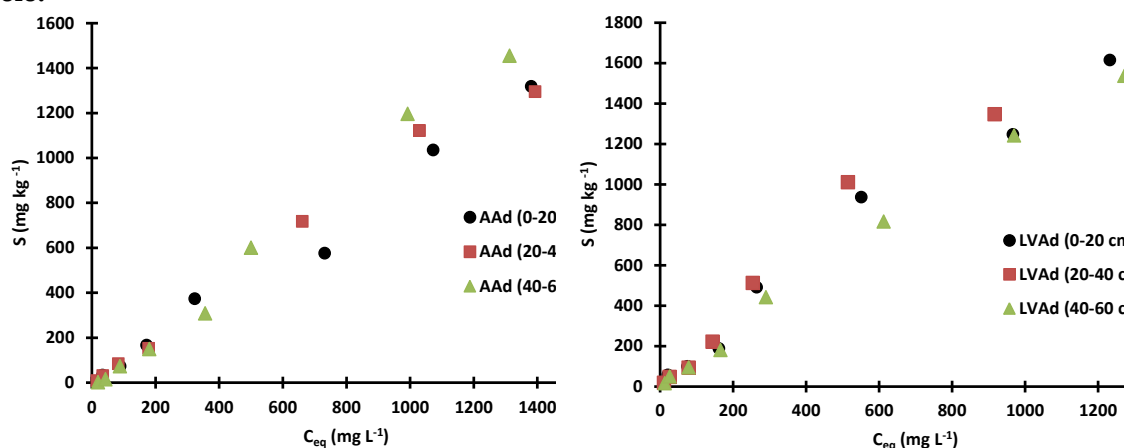
Camdas	Cinética de adsorção						
	1	2	3	4	5	6	7
	tempos						
	2h	6h	12h	18h	24h	36h	48h
---cm---							
500 mg L ⁻¹							
LVAd - LATOSSOLO VERMELHO AMARELO Distrófico							
0-20	221,2	217,9	229,8	239,3	240,2	230,3	266,8
20-40	142,9	160,3	202,4	230,9	230,3	232,3	227,6
40-60	167,7	166,6	198,2	211,8	266,8	271,5	244,1
AAd - ARGISSOLO AMARELO Distrófico							
0-20	154,9	176,3	178,5	186,9	193,9	197,7	195,9
20-40	151,8	152,1	156,8	164,1	165,5	171,3	164,1
40-60	139,9	140,9	139,1	163,8	164,8	178,6	173,1

Fonte: O autor, 2016

4.7 Isotermas de adsorção para o LVAd e o AAd

Para valores de concentração próximos a 255 mg L⁻¹ do herbicida Plateau, ocorre uma sobreposição no processo de adsorção para as três camadas de solo no AAd e no LVAd respectivamente (Figura 14). A partir da concentração de 255 mg L⁻¹, devido a heterogeneidade nos atributos físico-químicos de cada camada tanto para o AAd como para o LVAd, resultando na dispersão dos pontos.

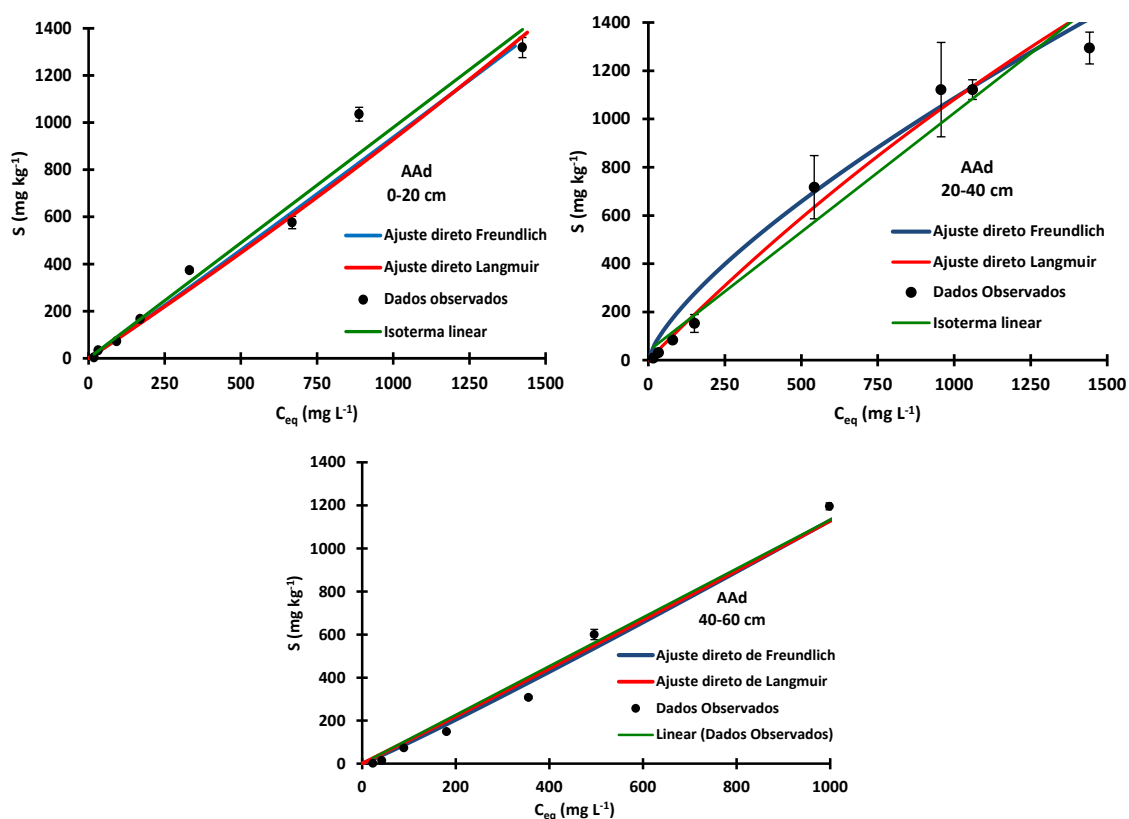
Figura 14. Gráficos das isotermas de adsorção para o LVAd e o AAd nas três camadas de solo.



Fonte: O autor, 2016

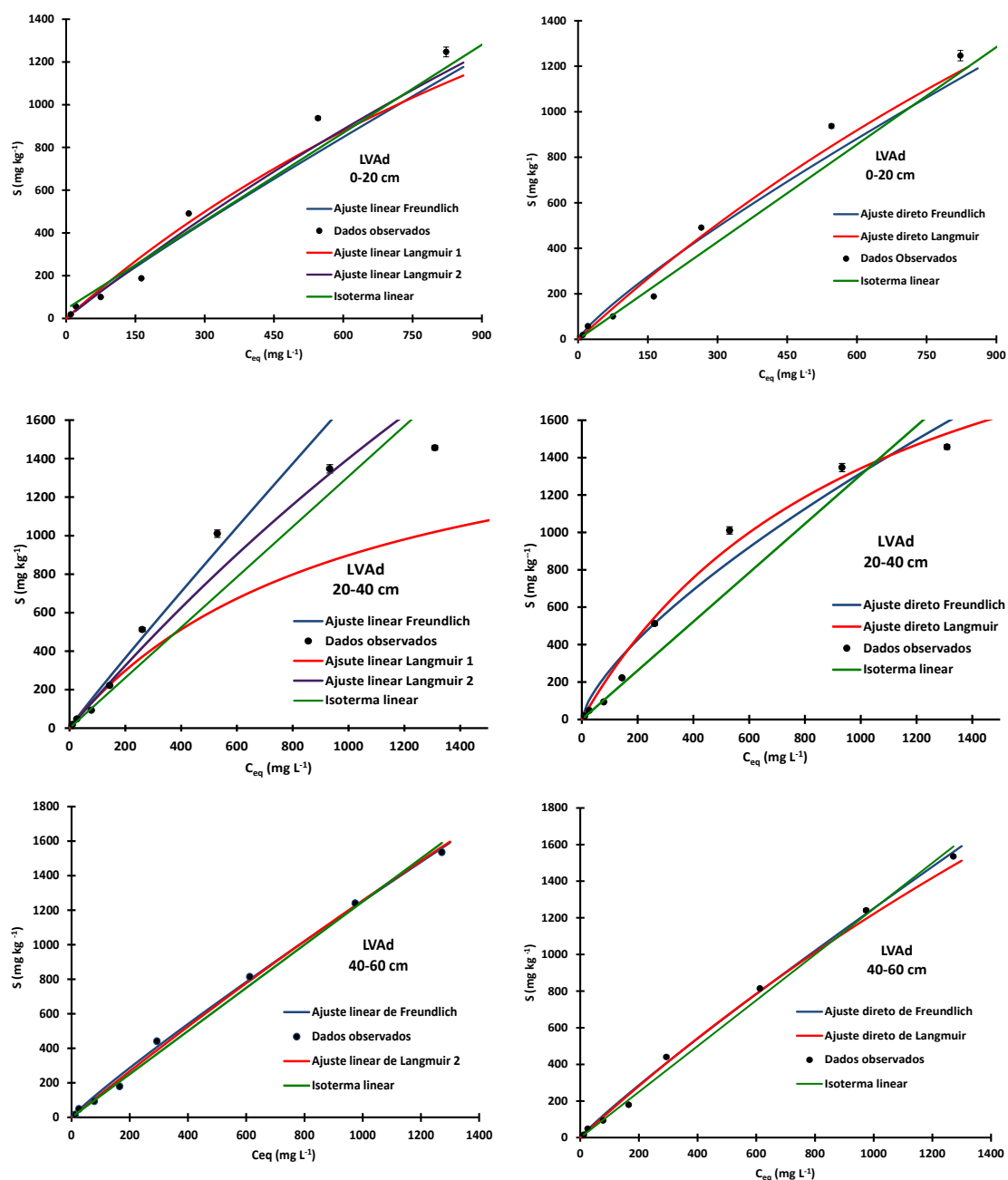
Para o estudo de interação entre o herbicida Imazapic (contido no Plateau da Basf) e a fase sólida dos solos estudados, foram utilizados modelos de isothermas Linear, Freundlich e Langmuir. As isothermas de adsorção do Imazapic estão dispostas nas figuras 15 (AAd) e 16 (LVAd).

Figura 15. Isothermas de adsorção Linear, Freundlich e Langmuir do Imazapic no AAd.



Fonte: O autor, 2016

Figura 16. Isotermas de adsorção Linear, Freundlich e Langmuir do Imazapic no LVAd.



Fonte: O autor, 2016

Em muitas aplicações, alguns pesquisadores linearizam as isotermas não-lineares (Freundlich e Langmuir) para ajustar uma reta com o objetivo de facilitar o processo de estimação dos parâmetros. No entanto, segundo Drape e Smith (1998), o processo de linearização pode gerar estimadores menos precisos, e, portanto, sem representação física do fenômeno estudado. Gonçalves et al (2013) avaliaram o viés médio relativo dos parâmetros das isotermas de Langmuir, nas formas não-linear e linearizadas, chegando-se a conclusão que os modelos linearizados induziram valores menos precisos e com

pouca exatidão para os parâmetros, comparados ao modelo não-linear. Resultados semelhantes foram encontrados neste trabalho quando da utilização na forma linearizada do modelo de Langmuir aos dados experimentais, fornecendo valores dos parâmetros das isotermas sem significação física (Tabela 13).

Tabela 13. Dados dos parâmetros das isotermas de adsorção para o ARGISSOLO AMARELO Distrófico (meia consta).

Freundlich						
Linear				Ajuste direto		
Camada	K_F	N	R^2	K_F	n	R^2
cm	$\text{mg kg}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^n$	---	---	$\text{mg kg}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^n$	---	---
0-20	0,24	1,22	0,94	0,76	1,0	0,99
20-40	0,53	1,10	0,99	2,10	0,90	0,99
40-60	0,04	1,53	0,96	0,74	1,06	0,99
Langmuir						
Linear Modelo 1				Linear Modelo 2		
Camada	K_L	S_M	R^2	K_L	S_M	R^2
cm	L kg^{-1}	mg kg^{-1}	---	L kg^{-1}	mg kg^{-1}	---
0-20	-0,00435	-46,88	0,821	-0,00051	-941,45	0,112
20-40	-0,00221	-256,35	0,968	-0,00023	-4370,0	0,016
40-60	-0,00447	-21,82	0,894	-0,00083	0,260	0,0705
Ajuste Direto						
Camada	K_L			S_M	R^2	
cm	L kg^{-1}			mg kg^{-1}	---	
0-20	-0,000006931			-12465,92	0,989	
20-40	0,0002			6487,50	0,993	
40-60	-0,000032			-0,000341	0,988	
Isoterma Linear						
Camada	K_d			R^2		
cm	L kg^{-1}					
0-20	0,90			0,98		
20-40	1,06			0,98		
40-60	1,18			0,99		

Fonte: O autor, 2016

Com base nos valores dos coeficientes de adsorção K_d e K_F , bem como nos valores dos coeficientes de determinação (R^2), os melhores ajustes se deram utilizando os modelos Linear e Freundlich na sua forma direta. O AAd resultou em menores valores de K_F (0,74 a 2,10) indicando menor afinidade entre a molécula e o solo e menor potencial de adsorção para esse solo. Os valores de K_F foram bem maiores para o LVAd (2,24 a 10,39) indicando maior afinidade com o composto. Os maiores valores de K_F tiveram

relação direta com os maiores valores de óxidos de Fe, especialmente o Fe_d . Na camada de 20-40 cm foi observado o maior valor de K_F (10,39), camada onde teve o maior potencial de adsorção entre camadas e entre solos e também o maior valor de óxidos de Fe_d e Fe_o onde os valores foram de 25,418 e 25,125 respectivamente. Segundo Vivian et al. (2007), a presença de óxidos e hidróxidos de Fe no solo, bem como a caulinita, contribui para a formação de sítios adsorptivos para formas aniônicas de compostos orgânicos presentes.

O ajuste direto da isoterma de Langmuir gerou bons coeficientes de determinação para os dois solos estudados, conferindo um bom ajuste dos dados. Os valores de n próximo a 1,0 dos ajustes direto para o AAd e LVAd confirmam a tendência linear dos dados, com exceção da camada 20-40 cm, onde o ajuste obteve o menor valor de n devido a ocorrência de uma tendência de saturação dos sítios de adsorção com o aumento da quantidade adsorvida, que ocorreu a partir da concentração de 1590 mg L^{-1} , acarretando em um desvio de linearidade (Figura 15). Segundo Lopes et al. (2001), o parâmetro n , da equação de Freundlich ajustada, se aproxima da unidade indicando uma relação linear entre a fase sólida do solo e o soluto.

Baseado nas concentrações aplicadas e nas concentrações de equilíbrio (C_{eq}), após os ensaios de isotermas de adsorção, os valores correspondentes de C_{eq} , apresentados nas figuras 15 e 16, foram de 423,3, 412,12 e $397,64 \text{ mg L}^{-1}$ para as camadas de 0-20, 20-40 e 40-60 cm respectivamente para o LVAd e de 416,67, 422,96 e $430,77 \text{ mg L}^{-1}$ para o AAd. Estes valores de C_{eq} estiveram, quase todos, dentro da faixa de linearidade representado pela isoterma Linear, e, portanto, o valor de coeficiente de distribuição K_d foi escolhido por representar melhor o comportamento das isotermas, principalmente dentro da faixa de aplicação determinada para uso em campo na cultura da cana-de-açúcar.

Tabela 14. Dados dos parâmetros das isotermas de adsorção para o LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico (topo).

Freundlich						
Linear				Ajuste direto		
Camada	K_F	N	R^2	K_F	n	R^2
cm	$\text{mg kg}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^n$	---	---	$\text{mg kg}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^n$	---	---
0-20	2,51	0,91	0,98	4,19	0,83	0,99
20-40	1,96	0,96	0,98	10,39	0,70	0,96
40-60	1,56	0,97	0,99	2,24	0,91	0,99
Langmuir						
Linear Modelo 1			Linear Modelo 2			
Camada	K_L	S_M	R^2	K_L	S_M	R^2
cm	L kg^{-1}	mg kg^{-1}	---	L kg^{-1}	mg kg^{-1}	---
0-20	0,00054	3595,56	0,97	0,00027	6446,56	0,063
20-40	0,00099	1800,0	0,99	0,000208	8150,42	0,013
40-60	-0,0005	1,3417	0,99	0,0001	16947,5	-0,100
Ajuste Direto						
Camada	K_L	S_M		R^2		
cm	L kg^{-1}	mg kg^{-1}		---		
0-20	0,000377	4980,0		0,989		
20-40	0,00094	2770,0		0,982		
40-60	0,0002	7330,0		0,997		
Isoterma Linear						
Camada	K_d	R^2				
cm	L kg^{-1}					
0-20	1,35	0,98				
20-40	1,31	0,90				
40-60	1,25	0,99				

Fonte: O autor, 2016

O coeficiente de distribuição (K_d) (L kg^{-1}) é uma importante ferramenta na estimativa do potencial de sorção do contaminante dissolvido em contato com o solo. Quanto maior o valor de K_d , maior a tendência do contaminante ficar adsorvido ao solo ou sedimento.

Dada à importância do carbono orgânico presente no solo no processo de sorção e distribuição de compostos orgânicos, o coeficiente de distribuição (K_d) é geralmente expresso por K_{oc} , que representa o coeficiente de partição do contaminante na fração orgânica do solo (Equação 10).

Com o valor de K_d e conhecendo-se a quantidade do composto orgânico presente no solo, bem como a porcentagem de argila, que pode contribuir para o aumento de área específica da matéria orgânica aderida ao argilomineral e possibilitar maior interação do

Imazapic ao solo, é possível avaliar o risco potencial de lixiviação do Imazapic utilizando-se o índice proposto por Gustafson (1989) – GUS (Equação 11).

Tabela 15. Aplicação do índice de GUS para o Imazapic, levando-se em consideração o valor de $t_{1/2}$ médio para ambos os solos de 120 dias.

Camada cm	Textura --	K_d L kg ⁻¹	K_{oc} L kg ⁻¹	GUS --
LATOSSOLO VERMELHO - AMARELO Distrófico - (LVAd)				
0-20	FAA	1,35	85,5	4,30
20-40	FAA	1,31	92,5	4,23
40-60	FA	1,22	101,6	4,14
ARGISSOLO AMARELO Distrófico - (AAd)				
0-20	AF	0,90	57,8	4,65
20-40	FA	1,06	88,8	4,27
40-60	FAA	1,18	117,7	4,0

Legenda: FAA: Franco argilo-arenosa; FA: Franco argilosa; AF: Areia franca; K_d : Coeficiente de distribuição; K_{oc} : Coeficiente de partição do contaminante na fração orgânica do solo; GUS: índice proposto por Gustafson (1989);

Fonte: O autor, 2016

No LVAd o valor de K_{oc} variou de 85,5 a 101,6 (L kg⁻¹), tendo os seus valores crescentes com o aumento da profundidade no solo. Já para o AAd, o valor de K_{oc} variou de 57,8 a 117,7 (L kg⁻¹), também aumentando com a profundidade. Os valores de K_{oc} do LVAd foram maiores quando comparados com o AAd, exceto na camada 40-60, destacando-se a camada superficial (0-20 cm) com 85,5 L kg⁻¹, que associado ao elevado teor de argila e óxidos, foram os principais fatores que influenciaram na maior adsorção no LVAd, uma vez que o teor de COT e as características mineralógicas foram idênticos nos dois solos estudados.

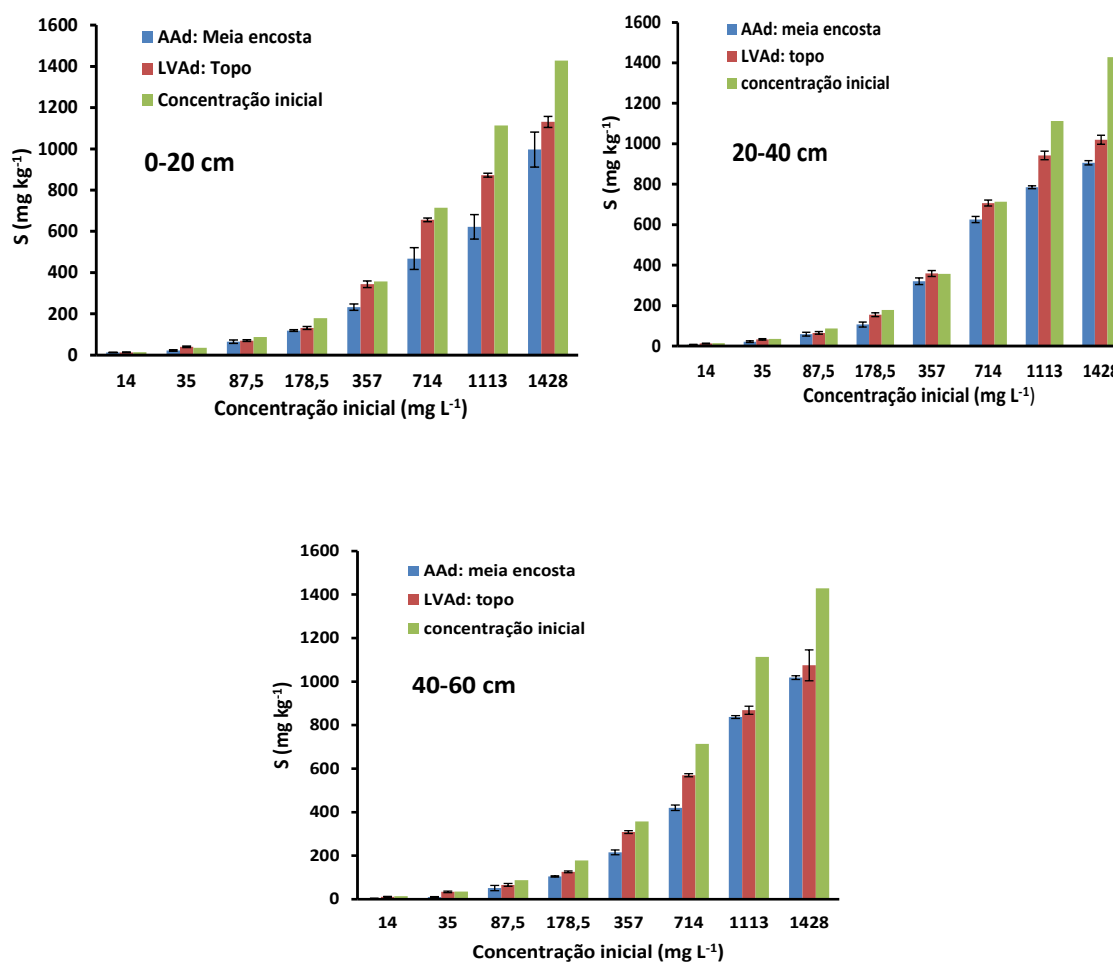
Conforme observado na tabela 15, o índice GUS para o Imazapic foi superior a 2,8, sendo inserido na categoria de produtos lixiviáveis de acordo com os critérios proposto por Gustafson. Os índices obtidos para o AAd são ligeiramente maiores, indicando uma maior capacidade de lixiviação do Imazapic.

A maior presença da fração argila nas camadas de 0-20 e 20-40 cm, contribuiu para a maior influência sobre os valores de K_d e K_{oc} , onde os índices foram maiores no LVAd, dessa forma, obtendo-se um índice GUS ligeiramente menor devido a maior

capacidade de adsorção do LVAd. A maior concentração de argila nas duas primeiras camadas do LVAd teve importante contribuição no potencial de adsorção do solo.

Nos ensaios de adsorção, observou-se diferenças na adsorção entre o AAd e o LVAd como mostra a figura 17. A adsorção foi maior para o LVAd em todas as camadas quando comparados com o AAd.

Figura 17. Comparação da adsorção do Imazapic nos AAd e LVAd.



Fonte: O autor, 2016

Em solos com pH baixo, favorece a adsorção de herbicidas do grupo das imidazolinonas, como o Imazapic e o Imazethapyr (BRESNAHAM et al., 2000; MADANI et al., 2003; FERNANDES DE OLIVEIRA et al., 2004; KRAEMER et al., 2008). Entretanto, a influência do pH (tabela 10) que teve valores menores no AAd nas camadas de 20-40 e 40-60 cm não afetou a adsorção, uma vez que o pH do soluto foi equilibrado para o mesmo valor do pH do solo. Monquero (2008) estudando o efeito do pH sobre a mobilidade do Imazapic, em condições naturais, observou que a elevação do pH proporcionou maior lixiviação do Imazapic.

A matéria orgânica (MO) exerce grande influência sobre a adsorção de Imazapic no solo, não foi determinado o conteúdo de MO, apenas de COT, que decresceu com o aumento da profundidade para ambos os solos estudados.

Foram observados teores de óxidos de Fe (Fe_d e Fe_o) maiores para o LVAd, com diferença de até 233% na camada 20-40 cm, em relação ao AAd, como mostra a tabela 16. O maior potencial de adsorção do LVAd teve relação direta com os teores de óxidos. Neto (2014), encontrou alta correlação positiva entre teores de óxidos de Fe e herbicida Imazapic, com teores de óxidos de Fe diretamente proporcionais a relação de adsorção de Plintossolo Háplico, Gleissolo Háplico e Latossolo Vermelho Amarelo.

Segundo Meurer (2010), os óxidos de Fe podem alterar a capacidade química do solo, apresentam carga variável, podem adsorver ânions e cátions, participando na retenção de poluentes. Regitano et al. (1997) estudaram Imazaquim, mesmo grupo químico do Imazapic, observaram expressiva relação entre a adsorção do Imazaquim e cargas positivas de superfícies de óxidos de Fe e Al devido mecanismos de troca de ligantes e/ou formação de ligantes. Pusino et al. (1997) e Monquero et al. (2010) observaram que a presença de óxidos de Fe amorfo e matéria orgânica a $pH < 5$ é fortemente efetiva na retenção do Imazapyr, mesmo grupo químico do Imazapic.

A Ct e óxidos têm uma área superficial em torno 8 e 4 $cmol_c\ kg^{-1}$ respectivamente (BRADY; WEIL, 1999). Superfícies dos óxidos de Fe também influenciam na adsorção do Imazapic, ocorrendo principalmente por meio de troca aniônica e/ou formação de ligantes (KRAEMER et al., 2008). A diferença quantitativa de óxidos entre o AAd e o LVAd contribui para a formação de maior área superficial quando comparado com os óxidos de Ferro do AAd e, dessa forma, também contribuindo para uma maior adsorção, permitindo a formação de forças de atração de maior intensidade da molécula de Imazapic no LVAd.

Tabela 16. Teores de óxido de Fe extraídos por DCB e Oxalato de Amônio.

Camadas	DCB	Oxalato	Fe _o /Fe _d
	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
cm	g kg ⁻¹		
LATOSSOLO VERMELHO AMARELO			
	Distrófico		
0-20	17,414	7,521	0,432
20-40	25,418	25,125	0,988
40-60	22,249	4,248	0,191
ARGISSOLO AMARELO Distrófico			
0-20	5,056	4,703	0,930
20-40	5,928	3,781	0,638
40-60	5,5	2,641	0,480

Fonte: O autor, 2016

Em condições de pH elevado, herbicidas do grupo das imidazolinonas podem ser repelidos pelas cargas negativas predominantes no solo, devido ao predomínio de formas dissociadas de caráter aniônico (EL MADANI et al., 2003) e, com isso, aumentar a mobilidade no pedoambiente. Não obstante, em solos muito intemperizados, há também formação de maiores teores de óxidos (MEURER, 2010), e o Imazapic pode interagir com cargas positivas da MO e óxidos de Fe (FIRMINO et al., 2008). Mesmo em pH elevado, o Imazapic pode ter uma adsorção elevada quando ocorre a combinação de fatores como teores elevados de MO e óxidos de Fe, que interage com argilominerais e altera as cargas superficiais, diminuindo cargas positivas.

Argilominerais do tipo Ct (do tipo 1:1, não expansivo) pode não exercer grande influência na adsorção do Imazapic, já que têm cargas de atração que podem ser geradas em suas bordas pela dissociação de prótons H^+ , facilitando a adsorção de herbicidas catiônicos (WEBER, 1980; LOUX et al., 1989; SILVA et al., 2007); OLIVEIRA JR e REGITANO, 2009; OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011; MATOS, 2014), que não é o caso do Plateau que é um herbicida ácido. Os dados da adsorção estão expostos na tabela 16:

Tabela 17. Concentrações do princípio ativo do Imazapic (Plateau) adsorvidas a fase sólida do solo em níveis de concentrações crescentes.

Adsorção do Imazapic (24h)								
Camada	1	2	3	4	5	6	7	8
	mg L ⁻¹							
-cm-	14	35	87,5	178,5	357	714	1113	1428
	S (mg kg ⁻¹)							
LATOSSOLO VERMELHO AMARELO Distrófico (Topo)								
0-20	13,30	33,26	70,23	131,60	343,59	655,87	872,67	1130,63
	±0,99	±0,19	±1,17	±2,66	±1,10	±8,30	±22,8	±8,0
	95,0%	95,0%	80,3%	73,7%	96,2%	91,9%	78,4%	79,2%
20-40	13,15	33,37	65,37	155,42	358,81	707,16	942,68	1019,62
	±0,59	±0,84	±0,22	±0,56	±9,54	±19,70	±21,54	±12,26
	93,9%	95,3%	74,7%	87,0%	100,5%	99,0%	84,7%	71,4%
40-60	10,94	33,69	65,36	125,62	308,43	570,09	868,28	1074,81
	±0,31	±0,71	±0,38	±0,16	±6,85	±6,81	±9,38	±2,48
	78,2%	96,2%	74,7%	70,4%	86,4%	80,0%	78,0%	75,3%
ARGISSOLO AMARELO Distrófico (Meia encosta)								
0-20	12,74	22,42	65,06	118,88	232,21	467,99	621,66	996,73
	±0,86	±2,08	±5,36	±2,63	±10,18	±35,90	±42,55	±55,37
	91,0%	64,1%	74,36%	66,6%	65,0%	65,6%	55,9%	69,8%
20-40	6,03	21,68	58,80	106,69	320,99	625,85	785,23	906,19
	±1,33	±2,07	±3,94	±37,44	±39,45	±12,24	±17,65	±11,32
	43,1%	61,9%	67,2%	59,77%	89,91%	87,6%	70,5%	63,4%
40-60	1,26	10,33	51,25	104,51	215,43	420	837,05	1018,4
	±0,71	±2,34	±1,23	±1,12	±5,10	±23,10	±15,84	±45,97
	8,9%	29,5%	58,6%	58,5%	60,34%	58,8%	75,2%	71,3%

Os valores em percentagem representam o percentual do Imazapic adsorvido a fase sólida do solo.

Fonte: O autor, 2016

O percentual médio máximo de adsorção do Imazapic pelo solo foi de 88,3% para a camada de 20-40 cm do LVAd. Para os dois solos estudados (LVAd e AAd), o percentual médio de Imazapic adsorvido supera, na maioria dos casos, os 67% por camada (exceto para a camada 40-60 cm do AAd, onde o percentual médio não superou 53%), conferindo ao Imazapic elevada interação com a fase sólida do solo. No entanto, este resultado contradiz com aquele apresentado pelo índice GUS, que afirma que o Imazapic apresenta um elevado potencial para lixiviação. Como o índice GUS se baseia nos parâmetros de tempo de meia vida ($t_{1/2}$) da molécula no solo e do valor do coeficiente de adsorção normalizado para o teor de carbono orgânico (K_{OC}), é provável que o elevado potencial de lixiviação do Imazapic no solo se deve a interações fracas que permita possibilitar a dessorção da molécula para a fase líquida móvel presente no solo. Porém, o processo de dessorção da molécula do Imazapic não foi observada neste trabalho. Segundo Inoue et al., (2007), em estudos do potencial de lixiviação do Imazapic e do Isoxaflutole em colunas de solo, os autores constataram que uma lâmina de 40 mm de água aplicada ao solo é suficiente para promover a lixiviação do Imazapic.

5. CONCLUSÃO

Os teores de óxidos de Fe_d e Fe_o , foram os principais fatores responsáveis pelo comportamento de adsorção do Imazapic nas diferentes camadas do AAd e LVAd. Os teores de argila também contribuíram na diferenciação da adsorção. Os demais atributos químicos são semelhantes entre os dois solos estudados.

O modelo de isotermas que melhor se ajustou aos dados experimentais foi a isoterma Linear e o ajuste direto. A camada de 20-40 cm apresentou um comportamento diferente indicando uma tendência de equilíbrio nas concentrações mais elevadas, sendo o modelo de Freundlich ajustado na sua forma direta, o que melhor se adequou aos dados experimentais.

O LVAd mostrou maior potencial de adsorção do Imazapic em todas as camadas do solo, principalmente nas camadas de 0-20 e 20-40 cm.

Mesmo com boa capacidade de adsorção, os dois solos apresentaram elevado potencial para a lixiviação da molécula segundo os valores do índice GUS.

6. PERSPECTIVAS

- I. Realizar estudos de isothermas de adsorção e cinética de dessorção da molécula Imazapic a partir de ensaios em colunas de solo;
- II. Inserir nos estudos os herbicidas Isoxaflutole e Amicarbazone, que são utilizados juntamente com o Imazapic, com o intuito de avaliar a competição dessas moléculas com o Imazapic a fase sólida do solo;
- III. Avaliar a velocidade de degradação do Imazapic na fase líquida e no solo;
- IV. Analisar a qualidade da matéria orgânica nas áreas de estudo e identificar como ela afeta no comportamento dos herbicidas no solo;
- V. Realizar estudos de mobilidade em colunas de solo com e sem matéria orgânica e avaliar a diferenciação na adsorção das moléculas de herbicidas;
- VI. Realizar estudos de mobilidade em solo com e sem óxidos e avaliar a diferenciação na adsorção das moléculas de herbicidas;
- VII. Simular cenários de contaminação do lençol freático utilizando o software Hydrus 2D.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRASCO – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SAÚDE COLETIVA. Disponível em: Acesso em: 22 dez. 2013.

ALISTER, C.; KOGAN, M. Efficacy of imidazolinone herbicides applied to imidazolinone-resistant maize and their carryover effect on rotational crops. **Crop Protection**, v. 24, n. 4, p 375-379, 2005.

ALVES, E.; ALVES, CONTINI, E.; HAINZELIN, E. Transformações da agricultura brasileira e pesquisa agropecuária. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, Brasília, v. 22, n.1, p. 37-51, jan./abr. 2005.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Programa de Análise de Resíduo de Agrotóxico em Alimentos (PARA), dados da coleta e análise de alimentos de 2010. Brasília: ANVISA, 2011. Disponível em: Acesso em: 21 de dez. 2011.

ANVISA; UFPR. Seminário de mercado de agrotóxico e regulação. Brasília: ANVISA. Acesso em: 11 abr. 2013.

BAILEY, G.W.; WHITE, J.L. Factors influencing the adsorption and movement of pesticides in soils. In: GUNTHER, F.A. & GUNTHER, J.D. (Ed.) **Residues Reviews**. New York: Spriger-Verlag. p.29-92, 1970.

BASF/AS. **Ficha de Segurança**. 688 00 H (30232523/SDS_CPA_BR/PT). São Paulo – SP, BRASIL, 2009, p. 1-9.

BENITES, V. M.; MENDONÇA, E.S. Propriedades eletroquímicas de um solo eletropositivo influenciadas pela adição de diferentes fontes de matéria orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n 22: p.215-221, 1998.

BOLT, G.H.; BOODT, M.F. DE; HAYES, M.H.B.; MCBRIDE, M.B. Interactions at the soil colloid: soil solution interface. Belgium: State University of Ghent, 1986. 292 p.

BRADY, N.C.; WEIL, R.R. The nature and properties of soils. n.12, ed. New Jersey: **Prentice Hall**. p. 152-200, 1999.

BRESNAHAM, G.A. Influence of soil pH-sortie interactions on imazethapyr to soil. **Weed Science**, v. 48, p. 1929-1934, 2000.

CAMPOS, M.C.C. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais. **Ambiência Guarapuava (PR)**, v. 6, n. 3, p547- 565, Dez de 2010.

CARVALHO, J.M.; ANDREOTTI, M.; BUZETTI, S.; CARVALHO, M.P. Produtividade de cana soca sem queima em função do uso de gesso e vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 43, n. 1, p. 1-9, jan./mar. 2013.

CASSAL, V.B.; ZEVEDO, L.A.; FERREIRA, R.P.; DANÚBIO, G.S.; SIMÃO, R.S. Agrotóxicos: Uma visão de suas consequências para a saúde pública. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET**, v. 18 n. 1 Abr 2014, p.437-445.

CASTELLAN, G. **Fundamentos da Física-Química**. LTC, Rio de Janeiro, 2008.

CHRISTOFFOLETI, P. J.; LÓPEZ-OVEJERO, R. F. Definições e situação da resistência de plantas daninhas aos herbicidas no Brasil e no Mundo. In: CHRISTOFFOLETI, P.J. (Coord.) Aspectos de resistência de plantas daninhas a herbicidas. 2.ed. Campinas: **Associação Brasileira de Ação a Resistência de Plantas aos Herbicidas (HRAC-BR)**, p. 3-22, 2004.

CNA – **Comissão Nacional de Agricultura e Pecuária**. Disponível em: www.cna.org.br/. Acesso em: 23 de out. 2014.

Companhia Nacional de Abastecimento – **CONAB. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/>, 2004.

Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar, segundo levantamento, **Companhia Nacional de Abastecimento**. – Brasília: Conab, Agosto, 2013.

CORREIA, F.V.; MERCANTE, F.M.; FABRÍCIO, A.C.; CAMPOS, T.M.P.; VARGAS, E.; LANGENBACH, T. Adsorção de atrazina em solo tropical sob plantio direto e convencional. **Ecotoxicol e meio ambiente**, Curitiba, v. 17, p. 37-46, jan./dez. 2007.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil. Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea. **Diagnóstico do município de São Vicente Ferrer**, Estado de Pernambuco. Recife: CPRM/PRODEEM, 2005.

DAMS, R.I. Pesticidas: Usos e perigos á saúde e ao meio ambiente. **Revista Saúde e Ambiente / Health and Environment Journal**, v. 7, n. 2, dez. p.1-6, 2006.

DE ARMAS, E.D.; MONTEIRO, R.T.R.; Uso de Agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 975-982, 2005.

DE DEUS, R.M.; BAKONYIM S.M.C. O impacto da agricultura sobre o meio ambiente. **Rev. Elet.** em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental. v. 7, nº 7, p. 1306-1315, MAR-AGO, 2012.

DRAPE, N.R; SMITH, H., **Applied regression analysis**. 3.ed. New York: John Wiley e Sons, 706p.1998.

DOS SANTOS, V.C.G.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D.C. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 2, p. 457 – 465, 2010.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2 ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - Embrapa. Embrapa Informação Tecnológica. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Embrapa Informação Tecnológica. 627p. 2.ed. Brasília, DF. 2009.

FAGUNDES, J.R.T.; ZUQUETE, L.V. Capacidade de sorção de metais inconsolidados residuais da formação Botucatu, Região de São Carlos (SP), Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**. n. 39, v. 3, p. 494-506, 2009.

FIGUEIREDO, M.V.B.; GOMES, E.W.F.; GALDINO A.A.S. Secretaria de Agricultura e Reforma Agrária. **Guia prático para controle de amostras laboratoriais** – Instituto Agrônomo de Pernambuco (IPA). 90 p. Recife, 2013.

FLINT, J.L.; WITT, W.W. Microbial degradation of imazaquim and imazethapyr. **Weed Science**, v. 45, p. 586-591, 1997.

FREITAS, I.C.V.; MALDONADO, A.C.D.; ALVARENGA, C.B.; CAMARGO, R.; WENDLING, B. Adsorção e dessorção de metais no solo e coeficientes de isotermas de Freundlich e Langmuir. **Agropecuária Técnica**, Areia, PB, CCA-UFPB. v. 31, n. 2, p. 153-163, 2010.

FURLONG, E.T. Routine determination of sulfonylurea imidazolinone, and sulfonamide herbicides et nanogram-per-liter concentrations by solid-phase extraction and liquid

chromatography mass spectrometry. **The Science of the Total Environmental**, v. 248, p. 135-146, 2000.

GAVRILESCU, M., Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. **Engineering in Life Sciences**, v. 5 (6), p. 497–526. 2005.

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M.; MENDONÇA, E.S.; Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, p. 543-551, 1997.

GOMES, VANESSA DA COSTA. **Tese Influência de dureza e pH na capacidade adsorptiva de Diuron em carvão ativado granular**. 2013. 118 f. Tese (Mestrado em Tecnologia Ambiental). Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2013.

GONÇALVES, M.S.; BETTIN, J.P.; JUNIOR, L.C.S.S.; SAMPAIO, S.C.; BOSCO, T.C. Adequação dos modelos de Langmuir e Freundlich a adsorção de cobre e solo argissolo do sul do Brasil. **HOLOS**, ano 29, vol. 4, p.37-42, 2013.

GONÇALVES, FÁBIO FERREIRA. **Estudo de métodos empregando HPLC-DAD e LC-MS/MS para determinação de resíduos de herbicidas em água e solo do cultivo de arroz irrigado**. Tese (doutorado química). 2007. 127 f. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, Brasil, 2007.

GUNARY, D.A. A new adsorption isotherm for phosphate in soil. **Soil Science**, n. 21, p.72-77, 1970.

GUSTAFSON, D.I. Groudwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. **Environ. Toxicol. Chem.**, v.8, p. 339-357, 1989.

HARPER, S. Sorption–desorption and herbicide behavior in soil. **Weed Science**, v. 42, p. 207–225, 1994.

HE, Z.L.; YANG, X.E.; STOFFELLA, P.J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v.19, n. 2-3, p.125–140, 2005.

HUGHES, J.C.; BROWN, G. A crystallinity index for soil kaolins and its relation to parent rock, climate and soil nature. **Journal of Soil Science**, v.30, p.557-563. 1979.

INOUE, M.H.; OLIVEIRA JR., R.S.; CONSTANTIN, J.; ALONSO, D.G. Potencial de lixiviação do Imazapic e isoxaflutole em colunas de solo. **Planta Daninha**, v. 25, n. 3, p. 547-555, 2007.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. **Estatística da produção agrícola**, janeiro de 2013.

ISLAM, K.R.; WEIL, R.R. Microwave irradiation of soil for routine measurement of microbial biomass carbon. **Biological Fertility of Soils**, v. 27, p.408-416, 1998.

KAMPF, N; MARQUES, J.J.; CURI, N. **Pedologia: Mineralogia de solos brasileiros**. In: KER, J.C.; CURI N.; SCHAEFER, C.E.G.R. & VIDAL-TORRADO, P., eds. **Pedologia: fundamentos**. Viçosa, Mg, SBCS, 2012. 343p.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J.B. Comportamento de pesticidas em solos: fundamentos. **Tópicos em Ciência do Solo**, v.3, p.291-334, 2003.

LINHARES, L.A.; FILHO, F.B.E.; LANHEZ, R.; SANTOS, E.A. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de Cádmio e Chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. **Revista Tecnológica**, v. 17, p. 49-60, 2008.

LOUX, M.M.; LIEBL, R.A.; SLIFE, F.W. Adsorption of Clomazone on Soils, Sediments, and Clays. **Weed Science Society of America**, Champaign, v.37, n.3, p.440-444, 1989.

MACHADO, M.R.I.; JÚNIOR, J.P.S.; **A mesorregião da mata pernambucana e os impactos socioambientais gerados em função do monocultivo da cana-de-açúcar**. UFPE / USP, Pernambuco, Recife, 2010.

MADANI, M.E. pH effect and kinetic studies of the binding behavior of imazethapyr herbicide on some Moroccan soils. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 12, p. 1114-1119, 2003.

MAPA. Portaria nº 2914 dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. 12 de dezembro de 2011. Disponível em www.sabesp.com.br acessado em 10 de setembro de 2015.

MARINHO, M.I.C.; SOUZA, W.M.; MATHEUS, F.S.; NETO, M.D.C.; PASSOS, A.B.R.P. Sorção de Imazapic e Imazethapyr em solos. **36º Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2009.

MARINHO, M.I.C.; SOUZA, W.M.; SOUZA, M.F.; NETO, M.D.C. Sorção de Imazapic e Imazethapyr em solos. **Sociedade Brasileira de Química (SBQ)**, 2009.

MARTINS, D.; COSTA, N.V.; CARDOSO, L.A.; RODRIGUES, A.C.P.; SILVA, J.I.C. Seletividade de herbicidas em variedades de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, Número especial p.1125-1134, 2010.

MARTINS, SUSIAN, M. Adsorção e dessorção de cobre em solos sob aplicação de lodo de esgoto e calda bordalesa. 2005. 98 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2005.

MATOS, A.K.A.; **Influência da vinhaça e da palhada de cana-de-açúcar na sorção de herbicidas aplicados em diferentes solos**. 2014, 61 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Faculdade de ciências Agrônômicas da UNESP – Campus de Botucatu, 2014.

McBRIDE, M.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. **European Journal of Soil Science**, v. 48, p.337-346, 1997.

MELO, E.C.S.; MELO, A.S.; MELO, E.G.S.; SILVA, T.L.V. Estudo da variabilidade da precipitação no estado de Pernambuco, Brasil. **Revista de Geografia (UFPE)**, Recife, v. 28, nº 1, 2011.

MEURER, JOSÉ. **Fundamentos de química do solo**. 4. ed. Porto Alegre: Evangraf LTDA, 2010.

Ministério da Agricultura. Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>. Acesso em 12 de jul de 2015.

Ministério da Saúde/Agência Nacional de Vigilância Sanitária, MS/ANVISA. **Reavaliação toxicológica do ingrediente ativo 2,4-D**. Julho de 2006.

MONQUERO, P.A.; SILVA, P.V.; SILVA HIRATA, A.C.; TABLAS, D.C.; e ORZARI, I. Lixiviação e persistência dos herbicidas sulfetrazone e Imazapic. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. 1, p. 185-195, 2010.

MONQUERO, P.A.; AMARAL, L.R.; BINHA, D.P.; SILVA, A.C.; SILVA, P.V. Pontencial de lixiviação de herbicidas no solo submetidos a diferentes simulações de precipitação. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 26, n. 2 p. 403-409, 2008.

NAMANE, A. Determination of the Adsorption Capacity of Activated Carbon made from Coffee Grounds by Chemical Activation with ZnCl_2 and H_3PO_4 . **Journal of Hazardous Materials B**, v. 119, p. 189-194, 2005.

NEVES, M.F. 11º Seminário Nacional sobre Fruticultura de Clima Temperado. **Revista Agropecuária Catarinense**, Suplemennto, v. 27, n. 2, jul. p.103-779, 2014.

NOVO, M.C.S.S.; VICTORIA FILHO, R.; LANGBECK, F.M.; LAGO, A.A.; DEUBER, R.; e ROLIM, G.S. Interação de Imazapic no sistema integrado palha de cana-de-açúcar, herbicida e vinhaça no crescimento inicial da tiririca. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 26, n. 2, p. 439-449, 2008.

OLIVEIRA JR, R.S.; REGITANO, J.B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa, p.187-248, 2009.

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E.; MARCIANO, C.R.; ABREU JUNIOR, C.H. Alterações em atributos químicos de um Latossolo pela aplicação de composto de lixo urbano. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 4, p. 529-538, 2002.

OLIVEIRA, M.F.; BRIGHENTI, A.M. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR, R.S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M.H. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax, 2011. cap. 11, p. 263-304.

ÖZACAR, M; SENGIL, I.A. Adsorption of Reactive Dyes on Calcined Alunite from Aqueous Solutions. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 98, p. 211-224, 2003.

PAPIC, S. Removal of Some Reactive Dyes from Synthetic Wastewater by Combined Al (III) Coagulation/Carbon Adsorption Process. **Dyes and Pigments**, v.62, p. 291-298, 2004.

PEREZ, K.S.S.; RAMOS, M.L.G.; McMANUS. Nitrogênio da biomassa microbiana em solo cultivado com soja, sob diferentes sistemas de manejo, nos cerrados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.40, n.2, p.137-144, fev. 2005.

PIRES, F.R.; SOUZA, C.M.; SILVA, A.A. & PROCÓPIO, S.O. Fitorremediação de solos contaminados com herbicidas. Seletividade de herbicidas em variedades de cana. **Planta Daninha**, v. 21, p.335-341, 2004.

Plateau – BASF. **Registrado no Ministério da Agricultura** (MAPA). n. 02298, 2006.

PRIMAVESI, ANA. **Manejo ecológico do solo: Agricultura em regiões tropicais**. São Paulo, NOBEL. p.537, 2002.

PUSINO, A.; PETRETTO, S.; GESSA, C. **Adsorption and desorption of imazapyr by soil**. J. Agric. Food Chem., v. 45, n. 3, p. 1012-1016, 1997.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. **Guia de herbicidas**. Londrina: Edição dos Autores, n. 5, 591 p. 2005.

RUBELO, J.G.N. O processo de modernização da agricultura brasileira pluriatividade da agricultura familiar. **Economia e Pesquisa**, Araçatuba. v.6, n.6. p.108 - 122. mar. 2004.

SANTOS, C.W.P.; MENDONÇA, E.R.; ALENCAR, M.M.; GEHLEN, V.R.F.; RAIMUNDO, V.J.; Desenvolvimento econômico: Conversão do uso da terra no município do Cabo de Santo Agostinho, Pernambuco – Brasil. **V Jornada Internacional de Políticas Públicas, São Luiz – Maranhão**, 2011.

SANTOS, K.A.; SILVA, E.A.; BARICCATTI, R.A. Remoção do herbicida bentazon de soluções aquosas utilizando adsorventes. **Engevista**, v. 15, n. 3, p. 242-247, dez. 2013.

SANTOS, M. V.F.; JÚNIOR, J.C.B.D.; SILVA, M.C.; SANTOS, S.F. Produtividade e composição química de gramíneas tropicais na zona da mata de Pernambuco. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.32, N.4, p. 821-827, 2003.

SCHUMANN, W. **Rochas e minerais**. Livro técnico S/A: Indústria e comércio, Rio de Janeiro / RJ, Brasil, p. 223, 1985.

SCHWERTMANN, U; TAYLOR, R. M. Minerals in Soil Environments: Iron Oxides. **Soil Science Society of America**. Madison, Wisconsin, USA. 1989.

SENGIK, E.S. **Os Macronutrientes e os Micronutrientes das Plantas**. 2003. Disponível em: Acesso em: abr. 2014.

SHAWABKEH, R.A.; TUTUNJI, M.F. Experimental Study and Modeling of basic Dye Sorption by Diatomaceous Clay. **Applied Clay Science**, v. 24, p.111-120, 2003.

SIGMA PLOT. Scientific Graphing Software. Versão 11.0. San Jose, California, USA, Jandel Corporation, 2008.

SILVA, A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JR, R.S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A.; SILVA, J.F. (Eds.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007b. cap. 5, p. 189-248.

SPADOTTO, C.A. Abordagem interdisciplinar na avaliação ambiental de agrotóxicos. **Revista Núcleo de Pesquisa Interdisciplinar**, São Manuel. http://www.fmr.edu.br/npi_2.phd.p.9 mai. 2006.

STEFFEN, G.P.K.; STEFFEN, R.B.; ANTONIOLLI, Z.I. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. **Tecnológica ECNO-LÓGICA**, Santa Cruz do Sul, v. 15, n. 1, p. 15-21, jan./jun. 2011.

TOLMASQUIN, M.T. **Perspectivas e planejamento do setor energético no Brasil. Estudos Avançados**. 26 (74), páginas, 2012.

TONI, L. R. M.; SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M. Adsorção de glyphosate sobre solos e minerais. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.4, p.829-833. 2006.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE – USDA. Natural resources conservation service (NRCS). **Pesticide properties, toxicities and risk ratings**. Disponível em: [http:// www.wsi.nrcs.gov/products/w2q/pest/data/aidata.xls](http://www.wsi.nrcs.gov/products/w2q/pest/data/aidata.xls). 2008.

USEPA. **United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System**. Disponível em: <http://www.epa.gov/iris/index.html>. Acesso em: 15 de dezembro de 2013.

VALENTE, N.I.P. **Análise de pesticidas organofosforados em toxicologia forense. Universidade de Aveiro**. 2012, dissertação Departamento de química, 2012.

VALLADARES, G.S.; PEREIRA, M.G. ALVES, G.C. Aplicações de duas isotermas de adsorção de Boro em solos de baixada do estado do Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.22 p.361-365, 1998.

VEIGA, MM.; SILVA, D.M.; VEIGA, L.B.E.; FARIA, M.V.C. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do sudeste do Brasil. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, n.22, v.1, p.2391-2399, nov, 2006.

VIEIRA, E.M.; PRADO, A.G.S.; LANDGRAF, M.D.; REZENDE, M.O.O. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**, Instituto de Química de São Carlos, Univesidade de São Carlos, São Carlos – IQSC/USP- CP, v. 22, n.3, 1999.

VIGNA, C.R.M. Poly (methyloctylsiloxane) immobilized on silica as a sorbent for solid-phase extration of some pesticides. **Journal of Chromatography A**. v. 1114, p. 211-215, 2006.

WAGENET, R.J.; RAO, P.S.C._Modeling pesticide fate in soils, in: Cheng, H.H., Ed. Pesticides in the soil environment: Processes, impacts and modelling. **Madson, Soil Science Society of America**, (Book series, 2) p 351-399, 1990.

WEBER, J.B. Adsorption of buthidazole, VEL 3510, tebuthiuron, and fluridone by organic matter, montmorillonite clay, exchange resins, and a sandy loam soil. **Weed Science Society of America, Champaign**, v.28, n.5, p.478-483, 1980.

WU, L.; SITAMRAJU, S.; XIAO J.; LIU, B.; LI ZHONG; JANIK, M.J. SONG. Effect of liquid phase O₃ oxidation activated carbon on the adsorption of thiophene. **Chemical Engineering Journal**. v. 242, p.211-219. 2014.