

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ELISANDRA CAROLINA MARTINS

**INTERAÇÃO DE ATRAZINA E DIURON COM AMOSTRAS DE SOLOS E
SUAS FRAÇÕES – IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS**

Curitiba
2016

ELISANDRA CAROLINA MARTINS

**INTERAÇÃO DE ATRAZINA E DIURON COM AMOSTRAS DE SOLOS E
SUAS FRAÇÕES – IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de doutora - Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Abate

Co-orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

Curitiba
2016

Martins, Elisandra Carolina

Interação de atrazina e diuron com amostras de solos e suas frações – implicações ambientais / Elisandra Carolina Martins. – Curitiba, 2016.

134 f. : il.; tabs.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Gilberto Abate

Coorientador: Vander de Freitas Melo

Bibliografia: p.123-134

1. Atrazina. 2. Diuron. 3. Argila. I. Abate, Gilberto. II. Melo, Vander de Freitas. III. Título.

CDD 541.28

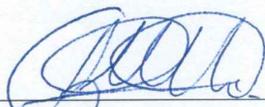
TERMO DE APROVAÇÃO

**INTERAÇÃO DE ATRAZINA E DIURON COM AMOSTRAS DE SOLOS
E SUAS FRAÇÕES - IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS**

por

ELISANDRA CAROLINA MARTINS

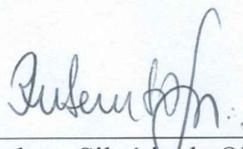
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



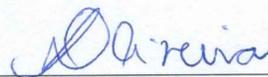
Prof. Dr. Gilberto Abate
Orientador
Dep. de Química – UFPR



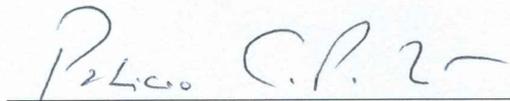
Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo
Dep. Acadêmico de Química e Biologia – UTFPR



Prof. Dr. Rubem Silvério de Oliveira Júnior
Dep. de Agronomia – UEM



Prof.ª Dr.ª Andrea Pinto de Oliveira
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta-Zamora
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 24 de maio de 2016.

“Não existe essa coisa de homem feito por si mesmo. Somos formados por milhares de outros. Cada pessoa que alguma vez tenha feito um gesto bom para nós, ou dito uma palavra de encorajamento para nós, entrou na formação do nosso caráter e nossos pensamentos, tanto quanto do nosso sucesso”.

(George Matthew Adams)

AGRADECIMENTOS

À minha família, que certamente, direta ou indiretamente, faz parte de qualquer conquista. Agradeço por todo apoio, desde sempre, cuidado e dedicação.

Ao Prof. Dr. Gilberto Abate, pela oportunidade concedida, pela orientação, por toda a dedicação no desenvolvimento deste projeto, pela paciência e por ter contribuído tanto com o meu crescimento profissional.

Ao Prof. Dr. Vander de Freitas Melo, pela co-orientação, por todo o apoio e disponibilidade nos diversos momentos, por disponibilizar as amostras de solos e o laboratório de pesquisa, durante todo o desenvolvimento inicial do projeto.

Ao Prof. Dr. Patrício Guillermo Peralta Zamora, pela correção dos relatórios anuais, pela disponibilidade, todas as vezes em que precisei, pelo empréstimo de equipamentos e pelas contribuições na banca de qualificação.

À Prof^a Dra. Iara Messerschmidt, pela atenção, pela disponibilidade, por ajudar, em todos os momentos em que precisei e pelas contribuições na banca de qualificação.

Ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, pelas contribuições na banca de qualificação.

As contribuições de todos os professores na banca de qualificação foram muito importantes para a finalização deste documento e para o meu conhecimento e formação acadêmica.

Aos professores de química analítica da UFPR, para mim, exemplos de profissionais, com os quais muito aprendi, em aulas, conversas, eventos, entre outros.

Aos professores: Dr. Rubem Silvério de Oliveira Junior, Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo e Dra Andrea Pinto de Oliveira, por aceitarem participar da banca de defesa.

Ao Grupo de Química Ambiental, pelo apoio dos professores e alunos.

A todos do Laboratório de Química Analítica Ambiental, estagiários, IC, mestrandos e doutorandos. Aprendi um pouco com cada um. Agradeço pela companhia e por todas as conversas acadêmicas, as quais sempre contribuíram muito para a minha formação. Em especial, agradeço ao Rafael Dolatto, por toda a ajuda, desde o início, por todas as contribuições com o seu conhecimento, pela disponibilidade todas as vezes em que precisei e pela sua amizade. À Juliane Boiko, pela amizade, por todas as conversas e pelo apoio. Às estagiárias Pâmela e Stephanie, que auxiliaram em algumas etapas do projeto.

À todos do Laboratório de Mineralogia do Solo (DSEA-UFPR), sempre muito receptivos. Em especial à técnica Maria Aparecida Carvalho dos Santos, quem me auxiliou

no desenvolvimento de muitas etapas. Agradeço principalmente pela sua boa vontade em ajudar, pela preocupação com a qualidade do trabalho e pelo envolvimento com o projeto.

Ao técnico de laboratório Angelo Roberto dos Santos Oliveira, pelas análises termograviméticas.

À equipe de coordenação do Programa de Pós Graduação em Química.

À CAPES, pela bolsa concedida.

À todos que apoiaram, participaram e compartilharam um pouco de seu tempo comigo, muito obrigada.

RESUMO

Foram realizados estudos de sorção e de dessorção de atrazina e de diuron em três amostras de solos (Latossolo, Chernossolo e Nitossolo) de dois horizontes (A e B) e em suas respectivas frações de argila. As frações de argila empregadas foram: argila natural, argila após a eliminação da matéria orgânica, argila desferrificada e argila concentrada em óxidos de ferro. As amostras foram caracterizadas por reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT). Também foram determinados: a área superficial específica pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), o teor de carbono orgânico por combustão a seco e o teor dos minerais caulinita e gibsitita por análise termogravimétrica (TGA). Os estudos foram conduzidos utilizando o método de equilíbrio em batelada. As isotermas de sorção e de dessorção foram ajustadas pela equação de Freundlich, sendo obtidos coeficientes de determinação satisfatórios, entre 0,8332 e 0,9998 para a atrazina e entre 0,8532 e 0,9983 para o diuron, ambos para o processo de sorção. Para avaliar os resultados, foram utilizados os parâmetros de Freundlich, o coeficiente de partição (K_d), o K_d normalizado para o teor de carbono (K_{OC}) e as correlações de Pearson entre o K_d e as características dos solos (mineralogia, textura, teor de carbono e área superficial específica). A principal influência para a sorção de ambos os herbicidas foi atribuída ao teor de carbono orgânico, especialmente para o diuron. Para a sorção de atrazina, também foram observados indícios de interação física no quartzo das frações areia e silte e de influência negativa da gibsitita. Os resultados ainda sugerem interação entre os minerais e a matéria orgânica, o que diminui os sítios disponíveis para a sorção dos herbicidas. Os riscos de contaminação ambiental foram avaliados com base no efeito de histerese e no parâmetro *groundwater ubiquity score* (GUS). A atrazina demonstrou potencial de lixiviação para todas as amostras de solos e o diuron apenas para as amostras de Latossolo e Nitossolo (horizonte B). O efeito de histerese foi observado apenas para a sorção de atrazina no horizonte A do Nitossolo. A ausência de histerese para a maioria das amostras de solo sugere que a ligação entre ambos os herbicidas com os solos em estudo foi fraca, e assim, existe risco de mobilidade dos herbicidas, e a consequente possibilidade de contaminação de águas subterrâneas.

Palavras chave: Atrazina, diuron, solos, fração argila, sorção, dessorção.

ABSTRACT

Sorption and desorption studies of atrazine and diuron in three soil samples (Oxisol, Chernosol and Alfisol) from two horizons (A and B) using the respective clay fractions were carried out. The following clay fractions used: natural clay, clay after organic matter removal, clay after the iron removal and after treatment for concentrated iron oxide. The samples were characterized by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT). Moreover, the specific surface area was measured using the method of Brunauer-Emmett-Teller (BET), organic carbon was quantified by dry combustion and the kaolinite and gibbsite contents by thermogravimetric analysis (TGA). The studies were performed using the batch equilibrium method. The sorption and desorption isotherms were fitted by Freundlich equation, and satisfactory determination coefficients were obtained, between 0.8332 and 0.9998 for atrazine and between 0.8532 and 0.9983 for diuron, in the sorption process. In order to evaluate the results, the Freundlich parameters were employed, the partition coefficient (K_d), the organic carbon partition coefficient (K_{oc}) and Pearson correlations between K_d and the soil characteristics (mineralogy, texture, carbon content and specific surface area). The key role in the sorption of both herbicides was verified to the organic carbon content, mainly for diuron. Apparently, a physic interaction between quartz from sand and silt fractions occurred for the atrazine sorption, and, also a negative influence of gibbsite. The results still suggest an interaction process between the minerals and organic matter, decreasing the sites availability for the herbicides sorption. The risks of environmental contamination were evaluated using the hysteresis effect and the groundwater ubiquity score (GUS) parameter. A leaching potential was observed for atrazine with all soil samples and for diuron only the samples Oxisol and Alfisol (horizon B) presented the same behavior. The hysteresis effect was observed only for the atrazine sorption in the horizon A of Alfisol. The hysteresis absence for the most of the soil samples suggests that the bounding between both herbicides with the soil samples was weak, and, hence, there is a mobility risk of the herbicides, and consequently the possibility of groundwater contamination.

Keywords: Atrazine, diuron, soil, clay fraction, sorption, desorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Horizontes do solo	2
Figura 2: Estrutura de argilominerais 2:1	3
Figura 3: Estrutura da caulinita	4
Figura 4: Estrutura da gibbsita	5
Figura 5: Estrutura da hematita	5
Figura 6: Estrutura da goethita	5
Figura 7: Rotas de formação de substâncias húmicas	6
Figura 8: Estrutura hipotética de um segmento de ácido húmico	8
Figura 9: Tipos de isotermas	12
Figura 10: Possíveis interações entre cloro-s-triazina e a matéria orgânica do solo	16
Figura 11: Reação de protonação da atrazina	17
Figura 12: Principais produtos de degradação da atrazina por microorganismos	20
Figura 13: Principais produtos de degradação do diuron	22
Figura 14: Esquema das etapas realizadas para a obtenção das amostras para estudos de sorção.....	27
Figura 15: Reação química entre a atrazina e a piridina	31
Figura 16: Diagrama empregado por FIA para a determinação do herbicida atrazina	32
Figura 17: Influência do pH no sinal de absorbância para a determinação de atrazina por espectrofotometria (VIS)	39
Figura 18: Tempo de aquecimento	40
Figura 19: Influência do volume das bobinas de reação (BR1 e BR2) para a determinação de atrazina por FIA	42
Figura 20: Influência da vazão para a determinação de atrazina por FIA	43
Figura 21: Influência da concentração de NaOH para a determinação de atrazina por FIA	44
Figura 22: Influência do volume da alça de amostragem para a determinação de atrazina por FIA	45
Figura 23: Comparação entre a curva analítica preparada em meio aquoso e as curvas analíticas preparadas em meio de extratos de solo	47
Figura 24: Isotermas de adsorção e de dessorção de N ₂ para amostras de solos	53
Figura 25: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para as frações de AN	54
Figura 26: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para amostras da fração argila _{H₂O₂}	55

Figura 27: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para amostras da fração argila _{desf}	56
Figura 28: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para amostras da fração argila _{OF}	57
Figura 29: Espectros obtidos por DRIFT na região de 400 a 2000 cm ⁻¹ das amostras de solos e de suas frações de argila, horizonte A	61
Figura 30: Espectros obtidos por DRIFT na região de 3000 a 3800 cm ⁻¹ das amostras de solos e de suas frações de argila, horizonte A	62
Figura 31: Espectros obtidos por DRIFT na região de 400 a 2000 cm ⁻¹ das amostras de solos e de suas frações de argila, horizonte B.....	63
Figura 32: Espectros obtidos por DRIFT na região de 3000 a 3800 cm ⁻¹ das amostras de solos e de suas frações de argila, horizonte B	64
Figura 33: Gráfico de <i>scores</i> da PC1 X PC2 com base nos espectros obtidos por DRIFT das amostras de solos e de suas frações de argila	67
Figura 34: Gráfico de <i>loadings</i> da PC2	68
Figura 35: Gráfico de <i>loadings</i> da PC1	69
Figura 36: DRIFT das amostras de solos, região de 3000 a 3750 cm ⁻¹	70
Figura 37: DRIFT das frações argila _{OF} , região de 3000 a 3750 cm ⁻¹	70
Figura 38: DRIFT das frações AN, região de 3000 a 3750 cm ⁻¹	71
Figura 39: DRIFT das frações argila _{H₂O₂} , região de 3000 a 3750 cm ⁻¹	71
Figura 40: DRIFT das frações argila _{desf} , região de 3000 a 3750 cm ⁻¹	72
Figura 41: Curva analítica para a determinação de atrazina por LC	73
Figura 42: Cromatogramas das amostras de extratos de solos em comparação com o cromatograma de uma solução padrão de atrazina	74
Figura 43: Quantidade de atrazina sorvida em amostras de solos, com diferentes tempos de contato	76
Figura 44: Isotermas de sorção de atrazina em amostras de solos dos horizontes A e B	78
Figura 45: Isotermas de sorção de atrazina em frações de argila com os diferentes tratamentos, em comparação com as amostras de solos	80
Figura 46: Isotermas de sorção de atrazina em cada fração de argila, proveniente das diferentes amostras de solos	82
Figura 47: Principais correlações de Pearson entre o valor de K _d , obtido a partir da sorção de atrazina, e as características dos solos	86
Figura 48: Gráfico de <i>scores</i> da PC1 X PC2 para a fração argila _{H₂O₂} , considerando as principais características das amostras e os parâmetros de sorção	88
Figura 49: Valores de K _d para os solos e para as suas frações de argila, obtidos a partir da sorção de atrazina	89
Figura 50: Variação do valor de K _d em função da concentração inicial de atrazina ...	92
Figura 51: Isotermas de dessorção de atrazina em amostras de solos, horizonte A	94

Figura 52: Curva analítica para a determinação do diuron	100
Figura 53: Cromatogramas das amostras de extratos de solos, comparando com o cromatograma de uma solução de diuron	101
Figura 54: Isotermas de sorção de diuron em amostras de solos	104
Figura 55: Isotermas de sorção de diuron em amostras da fração argila	105
Figura 56: Isotermas de sorção de diuron em frações de argila, para comparação entre as frações semelhantes provenientes das seis amostras de solos	106
Figura 57: Variação do K_d em função da concentração inicial de diuron	109
Figura 58: Valores de K_d para os solos e para as suas frações de argila, obtidos a partir da sorção de diuron	110
Figura 59: Principais correlações de Pearson entre o K_d e as características dos solos, para a sorção de diuron	112
Figura 60: Principais correlações de Pearson entre o K_d e os parâmetros das frações argila, obtidos a partir da sorção de diuron	113
Figura 61: Isotermas de dessorção de diuron obtidas para as amostras de solos	114
Figura 62: Isotermas de dessorção de diuron obtidas para as amostras das frações argila	115
Figura 63: Comparação entre os valores de K_f obtidos a partir das isotermas de sorção com o diuron e com a atrazina	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estruturas e algumas características físicas e químicas da atrazina e do diuron	19
Tabela 2: Recuperação de atrazina em extratos de solos pelo método FIA	48
Tabela 3: Influência de algumas espécies interferentes na determinação de atrazina pelo método FIA	49
Tabela 4: Características físicas e químicas dos solos	50
Tabela 5: Principais minerais constituintes da fração argila	51
Tabela 6: Teor de hematita e goethita na fração argila	51
Tabela 7: Teor de carbono orgânico nas frações de argila	51
Tabela 8: Teor de caulinita e de gibbsita nas frações de argila _{H₂O₂} e de argila _{desf} , determinados por TGA	52
Tabela 9: Parâmetros físicos obtidos a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N ₂	59
Tabela 10: Bandas de vibrações identificadas pelos espectros obtidos por DRIFT	65
Tabela 11: Recuperação de atrazina em amostras de extratos de solos por LC	75
Tabela 12: Parâmetros obtidos pela equação de Freundlich, a partir da sorção de atrazina e o pH para as amostras de solos e suas frações	84
Tabela 13: Valor de K_{OC} para as amostras de solos e suas frações de argila, obtidos a partir da sorção de atrazina	93
Tabela 14: Parâmetros obtidos pela equação de Freundlich, a partir da dessorção de atrazina	96
Tabela 15: Parâmetros GUS e LIX para a sorção de atrazina em amostras de solos ...	98
Tabela 16: Tempo de meia vida obtido para a atrazina em amostras de solos considerando GUS igual a 2,8	98
Tabela 17: Recuperação de diuron em amostras de extratos de solos	102
Tabela 18: Parâmetros de Freundlich obtidos a partir das isotermas de sorção do diuron em amostras de solos e em suas frações de argila	107
Tabela 19: Valor de K_{OC} para as amostras de solos e para as suas frações de argila, obtidos a partir da sorção de diuron	111
Tabela 20: Parâmetros de Freundlich, porcentagem de dessorção e o índice de histerese (IH) para a dessorção de diuron em amostras de solos e em suas frações de argila	116
Tabela 21: Índice GUS e LIX para a sorção de diuron em amostras de solos	117
Tabela 22: Tempo de meia vida obtido para o diuron em amostras de solos, considerando GUS igual a 2,8	118

SIGLAS

AN	Fração Argila Natural
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
argila _{desf}	Fração Argila Desferrificada
argila _{H2O2}	Fração Argila após eliminação da matéria orgânica
argila _{OF}	Fração Argila com óxidos de ferro concentrado
AS	Ácido Sulfanílico
BR	Bobina de Reação
C_e	Concentração do herbicida na solução de equilíbrio
Cfa	Clima Subtropical Úmido
Ct	Caulinita
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DCB	Ditionito, Citrato e Bicarbonato (método utilizado para a extração de óxidos de ferro)
DEA	Desetilatrizona
DIA	Deisopropilatrazina
DRIFT	Reflectância Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Environmental Protection Agency
FAO	Food and Agriculture Organization
FIA	Análise por Injeção em Fluxo
Gb	Gibbsita
GC	Cromatografia Gasosa
Go	Goethita
GUS	Groundwater Ubiquity Score
HA	Horizonte A
HB	Horizonte B
He	Hematita
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IH	Índice de Histerese
K_d	Coefficiente de Partição
K_f	Capacidade de Sorção (Parâmetro de Freundlich)

K_{oc}	Coeficiente de partição normalizado pelo teor de carbono do sorvente
LC - DAD	Cromatografia Líquida
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
MSC	Correção de Espalhamento de Luz
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
PAAF	<i>p</i> -aminoacetofenona
PCA	Análise de Componentes Principais
PCZ	Ponto de Carga Zero
Q_s	Relação entre a quantidade de herbicida sorvido pela massa do sorvente
RSD	Desvio Padrão Relativo
SSA	Área Superficial Específica
ST	Solução Transportadora
TGA	Análise Termogravimétrica
TOC	Carbono Orgânico Total
TPV	Volume Total de Poros
UV-Vis	Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível
XRD	Difração de Raios X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. Solos	2
2.2. Herbicidas	10
2.3. Sorção	12
2.4. Sorção de herbicidas em amostras de solos	13
2.5. Sorção de atrazina e de diuron em amostras de solos	16
2.6. Impactos ambientais decorrentes do uso dos herbicidas atrazina e diuron	18
3. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	24
3.1. Objetivo geral	24
3.2. Objetivos específicos	24
4. MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1. Amostras de solos	25
4.2. Obtenção das frações de argila	25
4.3. Caracterização das amostras de solos e de suas frações de argila	27
4.4. Determinação de atrazina em amostras de extratos de solo por espectrofotometria acoplada ao sistema de análise por injeção em fluxo (FIA)	29
4.4.1. Determinação das melhores condições analíticas a partir de experimentos em batelada	29
4.4.2. Análise por injeção em fluxo (FIA)	32
4.4.3. Avaliação da recuperação de atrazina em amostras de extratos de solos	33
4.4.4. Espécies interferentes	33
4.5. Interação dos herbicidas atrazina e diuron com amostras de solos e suas frações de argila	34
4.5.1. Determinação dos herbicidas por cromatografia líquida (LC)	34
4.5.2. Determinação de atrazina e de diuron em meio de extratos de solos	34
4.5.3. Sorção e dessorção dos herbicidas em amostras de solos e em suas frações de argila	35
4.5.4. Parâmetros utilizados para avaliar os resultados provenientes dos processos de sorção e de dessorção	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1. Determinação de atrazina por espectrofotometria	38
5.2. Sistema de análise por injeção em fluxo	40

5.2.1. Condições analíticas	41
5.2.2. Parâmetros analíticos	45
5.2.3. Determinação de atrazina em amostras de extratos de solos	46
5.2.4. Determinação de atrazina na presença de espécies interferentes	49
5.3. Obtenção e caracterização das amostras de solos e das frações de argila	50
5.3.1. Área Superficial Específica	53
5.3.2. Caracterização por DRIFT	60
5.4. Análise de Componentes Principais (PCA) com os espectros por DRIFT	66
5.5. Determinação de atrazina em amostras de extratos de solos por LC	72
5.5.1. Parâmetros analíticos	72
5.5.2. Recuperação de atrazina em amostras de extratos de solos	74
5.6. Interação de atrazina com amostras de solos e com suas respectivas frações de argila	75
5.6.1. Tempo de equilíbrio	75
5.6.2. Sorção de atrazina em amostras de solos	77
5.6.3. Isotermas de sorção de atrazina com as frações de argila	79
5.6.4. Parâmetros de Freundlich e o coeficiente de partição	83
5.6.5. Isotermas de dessorção	94
5.6.6. Sorção e dessorção de atrazina em amostras de solos e as consequências ambientais	97
5.7. Determinação de diuron em amostras de extratos de solos por LC	99
5.7.1. Parâmetros analíticos	99
5.7.2. Recuperação de diuron em amostras de extratos de solos	101
5.8. Interação de diuron com amostras de solos e com suas respectivas frações de argila	103
5.8.1. Isoterma de sorção de diuron em amostras de solos e em suas frações de argila	103
5.8.2. Parâmetros de Freundlich e o coeficiente de partição	107
5.8.3. Isotermas de dessorção do diuron com as amostras de solos e com suas frações de argila	113
5.8.4. Sorção e dessorção de diuron em amostras de solos e as consequências ambientais	117
5.9. Comparação entre o comportamento da atrazina e do diuron	118
6. CONCLUSÃO	121
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

1. INTRODUÇÃO

Atualmente existem diversos tipos de agrotóxicos utilizados em culturas agrícolas para combater diversas pragas. Exemplos são os fungicidas, acaricidas, inseticidas e herbicidas, sendo o último o mais utilizado. Os herbicidas são substâncias químicas produzidas com a finalidade de controlar plantas daninhas, as quais se desenvolvem concomitantemente com as culturas e dificultam o crescimento do plantio de interesse devido à competição por nutrientes e pela luz solar.

A grande preocupação quanto ao uso dos herbicidas e de qualquer agrotóxico, é devido a possíveis contaminações ambientais. Neste sentido, os herbicidas podem causar sérios problemas devido ao seu efeito residual no solo e por atingirem ambientes aquáticos, por escoamento superficial e por lixiviação, especialmente os herbicidas persistentes no solo, como a atrazina, pertencente ao grupo das triazinas e o diuron, pertencente ao grupo das ureias substituídas.

A disponibilidade dos herbicidas para as plantas e a sua mobilidade no solo são controladas pelo processo de sorção. Quanto maior a sorção, menor é a disponibilidade, a mobilidade, o risco de lixiviação e conseqüentemente menor é a propensão de contaminação de águas subterrâneas. Apesar dos mecanismos de sorção de herbicidas em solos não serem bem conhecidos, frequentemente a matéria orgânica, os óxidos de ferro e o teor de argila estão associados com o aumento de sorção.

O processo de sorção envolve ligações químicas e físicas entre o solo e o herbicida, as quais dependem das propriedades moleculares do herbicida, dos constituintes do solo e das condições experimentais ou ambientais. As interações que ocorrem entre o solo e o herbicida podem ser totalmente reversíveis ou apenas parcialmente reversíveis. Nesse sentido, estudos de sorção e de dessorção são importantes para avaliar essa reversibilidade.

Devido à grande diversidade de solos, estudos de sorção envolvendo amostras com diferentes características e suas frações de argila são de primordial importância para uma melhor compreensão do comportamento do herbicida e de seu destino no meio ambiente. Portanto, os principais objetivos do presente trabalho foram avaliar a influência dos minerais e da matéria orgânica no processo de sorção/dessorção de atrazina e de diuron em três amostras de solos com características distintas, e estimar o risco de lixiviação, com base no efeito de histerese e nos parâmetros *Ground water ubiquity score* (GUS) e *Screening leachability index* (LIX).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Solos

O solo é uma fase natural da superfície da crosta terrestre, dinâmica e evolutiva, sobre a qual se desenvolve boa parte da biosfera do planeta. O solo está intimamente ligado às características e aos processos que ocorrem na atmosfera, hidrosfera, litosfera e biosfera (GOMES, 1986; SILVA e MENDONÇA, 2007; MELLO e PEREZ, 2009).

A formação do solo ocorre a partir do material de origem, no qual atuam fenômenos biológicos, geológicos e hidrológicos. Devido à influência contínua da percolação de água e de organismos vivos, partículas menores vão se formando (SPOSITO, 2008) e se organizando em camadas, chamadas de horizontes.

Em um solo bem desenvolvido são observados quatro horizontes principais acima da rocha inalterada, também conhecida como material de origem: horizonte C, horizonte B, horizonte A e horizonte O (Figura 1).

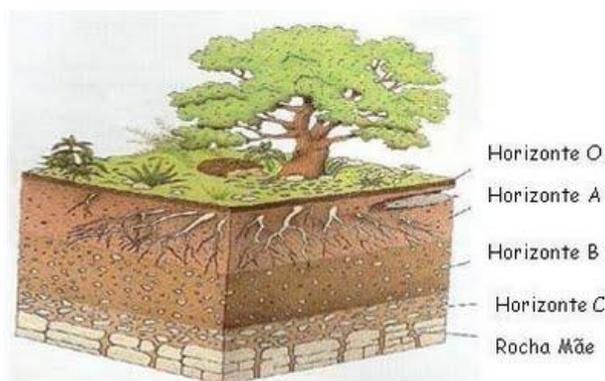


Figura 1. Horizontes do solo.

Fonte: NOWATZKI, 2016.

O horizonte C se assemelha com o material de origem, ou seja, é constituído por minerais primários. O horizonte B apresenta maior desenvolvimento pedogenético, em relação aos demais horizontes e é caracterizado pelo acúmulo de argilominerais. O horizonte A é caracterizado pelo acúmulo de matéria orgânica e alta atividade biológica e o horizonte O é rico em restos orgânicos em vias de decomposição (TOLEDO *et al.*, 2009).

A profundidade de cada horizonte pode variar em diferentes solos. Também pode ser observada ausência de algum horizonte ou presença de horizontes transitórios entre os horizontes mencionados.

Entre as três fases constituintes do solo (sólida, líquida e gasosa), será enfatizada a fase sólida, a qual é de interesse para o presente trabalho. A fase sólida do solo é constituída por matéria orgânica e fase mineral, a qual é subdividida em frações com diferentes tamanhos de partículas, areia (0,050 a 2,00 mm), silte (0,002 a 0,050 mm) e argila (< 0,002 mm), (SPARKS, 2003).

Um mineral pode ser definido como um composto inorgânico natural com características físicas, químicas e cristalinas definidas. A grande diversidade de minerais constituintes dos solos é formada pela transformação dos minerais primários, os quais podem sofrer hidrólise, acidólise, hidratação, dissolução e oxidação (TOLEDO *et al.*, 2009) e assim, dar origem aos minerais secundários.

Os minerais secundários são aluminossilicatos encontrados principalmente na fração argila e podem apresentar estrutura do tipo 1:1 e do tipo 2:1. Estas estruturas são formadas por ligações entre folhas com arranjos tetraédricos e octaédricos. A estrutura 1:1 é formada por uma folha tetraédrica e uma octaédrica e a estrutura do tipo 2:1 é formada por duas folhas tetraédricas e uma octaédrica (SPOSITO, 2008), conforme mostrado na Figura 2.

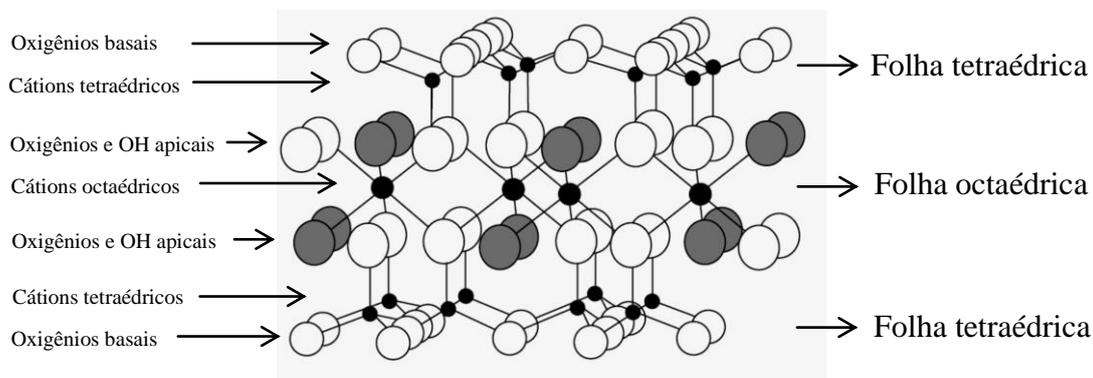


Figura 2. Estrutura de argilominerais 2:1.

Fonte: Adaptado de SPOSITO, 2008 e SPARKS, 2003.

As folhas tetraédricas e octaédricas são formadas por átomos de silício e alumínio, respectivamente, coordenados por átomos de oxigênio ou por hidroxila. O átomo de silício da folha tetraédrica pode ser substituído por alumínio e o átomo de alumínio da folha octaédrica pode ser substituído por Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} ou Cu^{2+} (SPARKS, 2003). A ligação entre a folha tetraédrica e a folha octaédrica ocorre através dos íons de oxigênios

apicais da folha tetraédrica (SPOSITO, 2008). Exemplos de minerais secundários com estrutura 1:1 são: caulinita (Figura 3), montmorilonita, óxidos de alumínio (Figura 4) e óxidos de ferro (Figuras 5 e 6), e com estrutura 2:1: vermiculita, esmectita, clorita e illita.

Os minerais constituintes dos solos podem ser neutros ou possuir carga, dependendo do pH do meio. O pH em que a carga da superfície líquida é igual a zero, é conhecido como ponto de carga zero (PCZ). Se o valor do pH for menor que o PCZ, a superfície apresenta carga positiva, ao contrário, se o valor de pH for maior que o PCZ, a superfície apresenta carga negativa (McBRIDE, 1994; SPARKS, 2003).

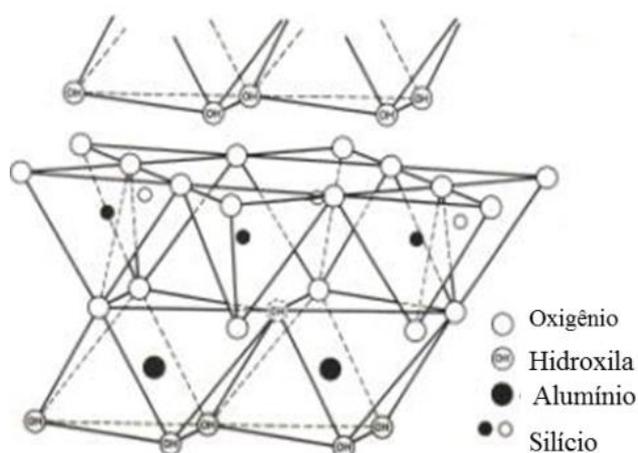


Figura 3. Estrutura da caulinita.
Fonte: THOMAS (2015).

A estrutura base da caulinita ($\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), consiste de uma folha tetraédrica de silício ligada a uma folha octaédrica de alumínio, por ligação de hidrogênio (SPARKS, 2003). Embora o grupo silanol (SiOH), presente na estrutura da caulinita (Figura 3), esteja predominantemente neutro, geralmente na faixa de pH do solo (entre 4 e 7), apresenta uma pequena carga negativa (LAIRD e KOSKINEN, 2011).

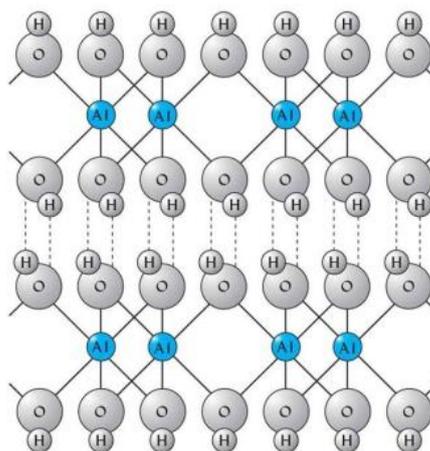


Figura 4. Estrutura da gibbsita.
Fonte: TRAINOR, 2008.

A gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) é constituída por grupos aluminol (AlOH), Figura 4. Na estrutura, os íons de Al^{3+} estão entre dois planos de íons OH^- . Os íons OH^- de duas camadas se ligam por ligação de hidrogênio. A gibbsita se apresenta na forma neutra em pH próximo a 9,0, possuindo carga líquida positiva na faixa natural de pH da maioria dos solos (SPARKS, 2003; SPOSITO, 2008).

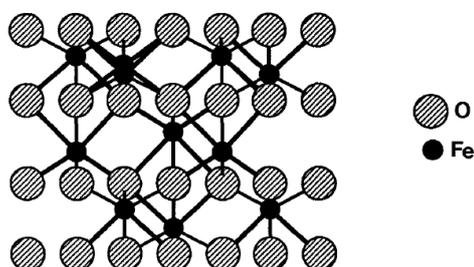


Figura 5. Estrutura da hematita.
Fonte: McBRIDE, 1994.

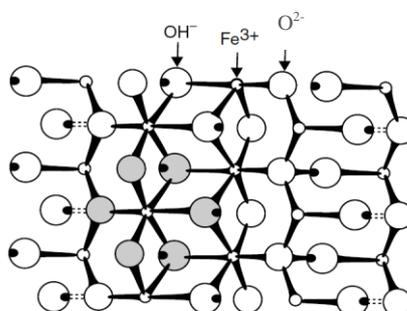


Figura 6. Estrutura da goethita.
Fonte: SPOSITO, 2008.

A goethita (FeOOH), Figura 6, é o óxido de ferro mais comum e o mais estável termodinamicamente nos solos. A hematita (Fe_2O_3), Figura 5, é o segundo óxido de ferro mais comum e propicia coloração vermelha aos solos. Os óxidos de ferro apresentam pH no PCZ variando de 7 a 9. Desta forma, apresentam predomínio de carga positiva na faixa de pH encontrada para a maioria dos solos (SPARKS, 2003).

A matéria orgânica do solo é constituída por substâncias não húmicas e substâncias húmicas. As substâncias não húmicas são constituídas por carboidratos, proteínas, peptídeos, aminoácidos, gorduras, ceras e ácidos de baixa massa molar. Estes compostos são facilmente degradados por microrganismos e assim, persistem por pouco tempo no solo. Ao contrário, as substâncias húmicas apresentam alta complexidade química e forte interação com a fração coloidal inorgânica do solo, e assim, não são facilmente atacadas por microrganismos, e conseqüentemente, se decompõem lentamente (SPARKS, 2003; SILVA e MENDONÇA, 2007; SPOSITO, 2008).

As substâncias húmicas são subdivididas em humina, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos e são formadas a partir do processo denominado humificação. Na Figura 7 são apresentadas diferentes rotas para a humificação.

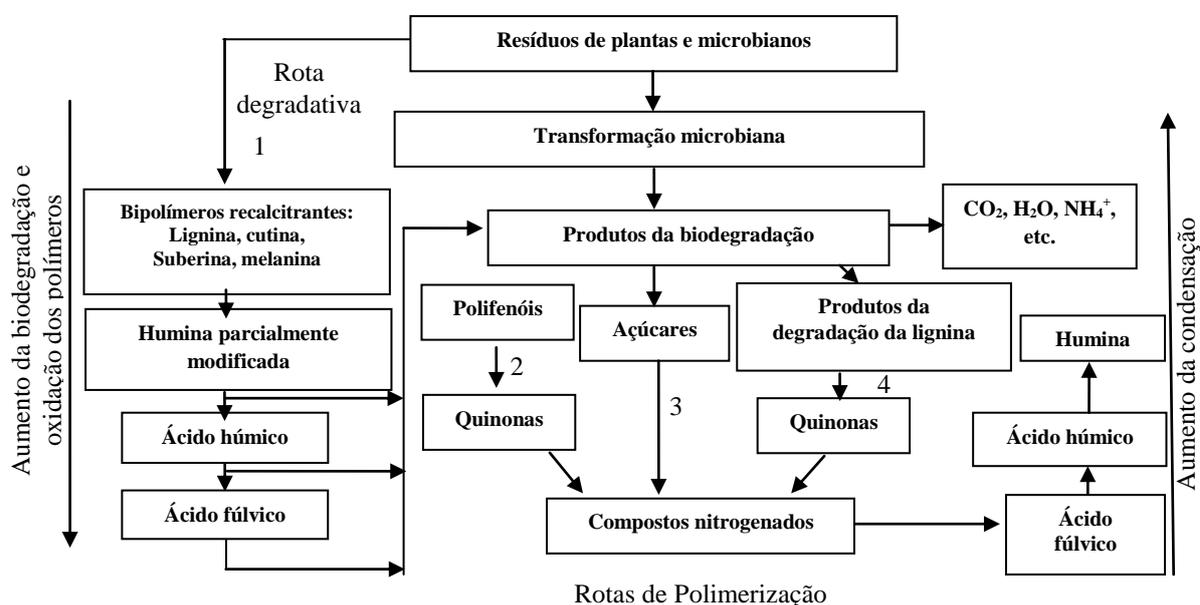


Figura 7. Rotas de formação de substâncias húmicas.

Fonte: SILVA e MENDONÇA, 2007.

De acordo com a rota 1, a lignina é parcialmente degradada pelos microrganismos, passa por transformações, e gera como primeiro produto a humina, que, após processo de oxidação e fragmentação, origina inicialmente, os ácidos húmicos, e a partir destes, os

ácidos fúlvicos. Na rota 2, considera-se que a lignina é degradada pelos microrganismos, liberando ácidos e aldeídos fenólicos, os quais são convertidos em quinonas por meio de ação enzimática. Estas quinonas se polimerizam, originando as macromoléculas húmicas. A rota 3 é semelhante à rota 2, diferindo por ser considerado que os polifenóis são sintetizados a partir de fontes que não contem lignina. A rota 4 considera que as substâncias húmicas são formadas a partir da redução de açúcares e aminoácidos, os quais são resíduos do metabolismo microbiano, e passam por polimerização não-enzimática, formando polímeros nitrogenados (SILVA e MENDONÇA, 2007). As rotas que envolvem a síntese de substâncias húmicas a partir da condensação de polímeros e compostos aminados são as mais aceitas atualmente. No entanto, todas as rotas podem ocorrer simultaneamente, ou pode ocorrer predomínio de uma delas em relação às outras.

As substâncias húmicas são quimicamente muito parecidas, mas as frações (ácido húmico, ácido fúlvico e humina) se diferem quanto à cor, massa molar, grupos funcionais, grau de polimerização e composição elementar (teores de C, O, H, N e S). Os principais grupos funcionais são: carboxílico, alcoólico, fenólico, carbonil, quinona e amino (SILVA e MENDONÇA, 2007).

Os ácidos húmicos apresentam maior teor de carbono, menor teor de oxigênio e teor similar de hidrogênio em comparação com os ácidos fúlvicos. Os ácidos fúlvicos possuem a menor massa molar entre as frações das substâncias húmicas. Além disso, possuem alto teor de grupos carboxílicos e são menos aromáticos, mais polares e mais solúveis em água em comparação com os ácidos húmicos, o que confere aos ácidos fúlvicos, maior mobilidade no solo. A humina possui uma composição química semelhante aos ácidos húmicos, mas é menos aromática e contém maior teor de polissacarídeos e de grupos hidroxila (SPARKS, 2003; SILVA e MENDONÇA, 2007; SPOSITO, 2008). Na Figura 8 é apresentada uma estrutura hipotética do ácido húmico.

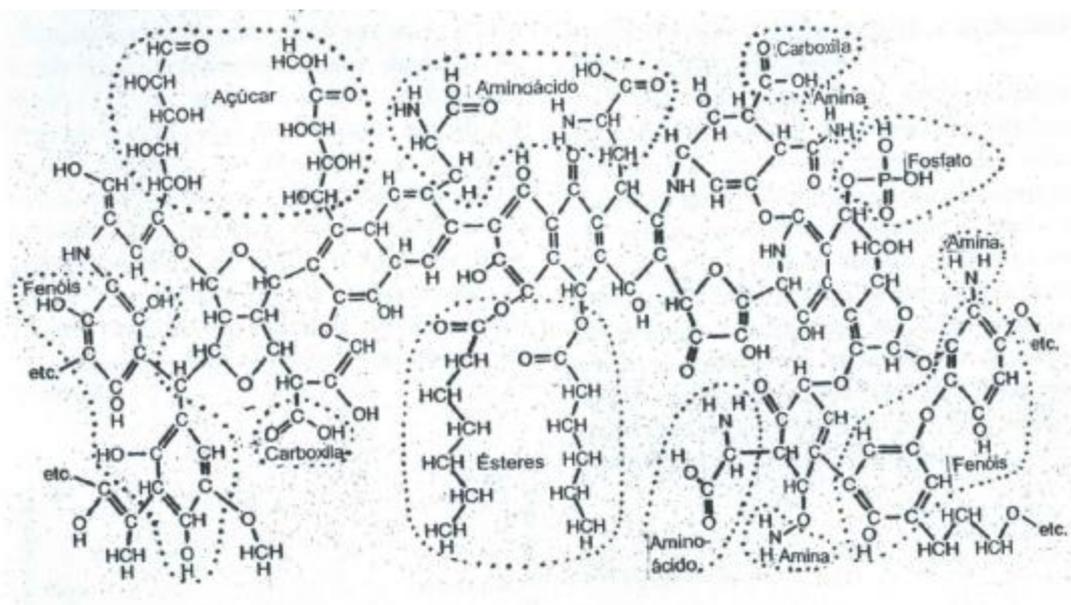


Figura 8. Estrutura hipotética de um segmento de ácido húmico.

Fonte: TROEH e THOMPSON, 2007.

Na Figura 8 estão representados os grupos reativos dos ácidos húmicos combinados com as estruturas não reativas. Frequentemente estas moléculas são maiores em relação à molécula apresentada.

Os grupos funcionais reativos de maior importância presentes nas substâncias húmicas são os grupos carboxílicos, fenólicos e aminos, os quais podem contribuir com o aumento de cargas superficiais, dependendo do pH. Os ácidos carboxílicos e os fenóis ao se dissociarem, proporcionam um aumento nas cargas negativas. No entanto, grande parte dos grupos fenólicos não se encontram dissociados em pH abaixo de 9, enquanto que os grupos carboxílicos se dissociam em pH acima de 3, formando o íon carboxilato. Desta forma, os ácidos carboxílicos são os maiores contribuintes para o aumento da carga negativa nas substâncias húmicas. Em pH entre 5 e 7, grande parte dos grupos carboxílicos estão dissociados, e assim, é esperado que as substâncias húmicas tenham carga líquida negativa nos solos (SILVA e MENDONÇA, 2007).

A matéria orgânica do solo pode influenciar em várias propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, tanto de forma direta, como devido à interação com os diversos constituintes do solo, podendo estar associada com as frações argila e silte e formar complexos argilo-orgânicos (SILVA e MENDONÇA, 2007).

A interação entre a matéria orgânica e a fase mineral do solo pode ocorrer por ligação eletrostática. Por exemplo, a ligação entre a superfície de argilas silicatadas carregadas negativamente e grupos que apresentam carga líquida positiva, como os grupos

amina e entre os grupos carboxílicos ou fenólicos, que possuem carga negativa e superfícies de óxidos, carregados positivamente. Além da ligação eletrostática, também podem ocorrer interação de van der Waals, ligação de hidrogênio e troca de ligantes (SILVA e MENDONÇA, 2007).

O teor e a natureza química da matéria orgânica (proporção de ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina), assim como a constituição mineralógica e demais características de cada solo dependem do material de origem e das condições sob as quais o solo se formou e está inserido, como, por exemplo, clima, vegetação e topografia. Desta forma, existe uma grande variedade de solos (DANA, 1969; SPARKS, 2003; TROEH e THOMPSON, 2007; MEURER, 2007).

De acordo com o Sistema de Classificação Internacional do Solo, publicado pela “Food and Agriculture Organization” (FAO) existem 32 classes de solos e de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação do Solo, os solos são classificados em seis níveis (ordens, subordens, grandes grupos, subgrupos, famílias e séries), sendo 13 classes de ordens (EMBRAPA, 2013). Entre as diversas classes de solos, a expressiva ocorrência de Latossolos e a fertilidade dos Chernossolos e Nitossolos, fazem destes, solos de interesse para estudos.

Os Latossolos, conhecidos como Oxisols (USA) e Ferralsols (FAO), são solos vermelhos ou amarelos, de baixa fertilidade química e altamente evoluídos, ou seja, sofreram alteração dos minerais primários, devido à ação do intemperismo. A extensão mundial de Latossolo é estimada em 750 milhões de hectares, sendo majoritariamente distribuídos no Brasil e na África (EMBRAPA, 2013; FAO, 2014).

Os Chernossolos, conhecidos como Calcareous black (USA) e Chernozems (FAO), são solos pouco evoluídos, com teor mais elevado de matéria orgânica. Perfazem uma estimativa de 230 milhões de hectares distribuídos mundialmente, ocorrendo majoritariamente na Eurásia e América do Norte (EMBRAPA, 2013; FAO, 2014).

Os Nitossolos, conhecidos como Alfisols (USA) e Nitisols (FAO) estão entre os solos mais produtivos dos trópicos úmidos. São solos vermelhos, profundos, bem drenados e evoluídos, com formação de óxidos de ferro e hidróxidos a partir da hidrólise total do íon de ferro (Fe^{3+}). Apresentam composição caulínica-oxídica, ou virtualmente caulínica ou com presença de minerais 2:1 com hidróxi-Al entre camadas. Sua estimativa de extensão mundial é de 200 milhões de hectares, sendo mais da metade localizados na África. Também ocorrem em quantidades consideráveis na Ásia, América do Sul, América Central e Austrália (EMBRAPA, 2013; FAO, 2014).

O solo é, sem dúvida, o recurso natural mais importante de um país, é dele que derivam os produtos alimentares de sua população (TOLEDO *et al.*, 2009). No entanto, para atender a demanda por alimentos, devido ao crescimento demográfico, frequentemente são utilizados diversos tipos de agrotóxicos, sendo os acaricidas, inseticidas, fungicidas e herbicidas, os mais utilizados.

2.2. Herbicidas

Devido ao surgimento de diversas pragas no cultivo agrícola, o uso de agrotóxicos é muito frequente. Agrotóxico é uma substância ou mistura de substâncias destinadas a prevenir, destruir ou repelir qualquer praga (EPA, 2015). Os riscos de poluição decorrentes do uso de agrotóxicos estão associados à sua solubilidade e mobilidade, que pode facilitar o transporte desses para ambientes aquáticos (FAO, 2011).

A ocorrência de agrotóxicos no meio ambiente tem gerado preocupação crescente devido à contaminação do solo e de águas (SENE *et al.*, 2010; BJÖRKLUND *et al.*, 2011). Estes podem ter efeito residual após anos de utilização do solo (JABLONOWSKI *et al.*, 2009), alcançar ambientes aquáticos por escoamento superficial e lixiviação (DELWICHE, LEHMANN e WALTER, 2014), além de provocar mudanças no funcionamento do ecossistema (ANDRUS *et al.*, 2015; LORENTE *et al.*, 2015).

No Brasil, a comercialização de agrotóxicos vem aumentando a cada ano, sendo o maior consumo no estado de São Paulo, com valores aproximados de 52 mil toneladas em 2009 e 83 mil toneladas em 2012. O menor consumo foi no estado do Maranhão, com valores aproximados de 3 mil toneladas em 2009 e 8 mil toneladas em 2012 (IBAMA, 2013). Dentre as classes de agrotóxicos, a classe dos herbicidas é a mais comercializada no país. O alto consumo de herbicidas proporciona um grande interesse no estudo desses compostos, não apenas sob o ponto de vista agrônômico, como também com relação aos aspectos ambientais (IBAMA, 2013).

Embora os herbicidas sejam efetivos para o controle agrícola, se forem aplicados de forma inadequada podem causar sérios problemas ambientais ou não serem tão eficientes quanto o esperado (GRAYMORE *et al.*, 2001, MEYER *et al.*, 2011). Uma revisão sobre os principais impactos ambientais causados pelo uso indiscriminado de herbicidas é relatada por Mancuso *et al.* (2011), os autores enfatizam o efeito residual no solo que compromete a produtividade. Casos de contaminação de águas têm sido frequentemente relatados na

literatura (STOATE *et al.*, 2009; JABLONOWSKI *et al.*, 2009; MEYER *et al.*, 2011; TANG *et al.*, 2012; DALTON *et al.*, 2014; VONBERG *et al.*, 2014).

De acordo com sua estrutura, os herbicidas são divididos em grupos com características distintas, podendo ser classificados em não iônicos, ácidos e básicos. Para herbicidas ácidos, quando o pH do solo é igual ao pK_a do herbicida, as concentrações do herbicida na forma aniônica e na forma não dissociada são iguais. No entanto, apresentam maior concentração de herbicida não dissociado se o pH do solo for menor que o pK_a do herbicida, e maior concentração na forma aniônica se o pH do solo for maior que o pK_a do herbicida. Uma maior concentração do herbicida na forma aniônica aumenta a chance do mesmo ser transportado livremente. Quando dissociado, a tendência do herbicida ser sorvido pelo solo diminui, sendo as moléculas na forma aniônica repelidas pelas cargas negativas predominantes na maioria dos solos. Já com os herbicidas básicos é observado o inverso, maior concentração da forma dissociada se o pH do solo for menor que o pK_a do herbicida (OLIVEIRA JR. e REGITANO, 2009; MANCUSO *et al.*, 2011; OLIVEIRA e BRIGHENTI, 2011).

No Brasil os principais herbicidas utilizados para o controle agrícola são: *i*) glifosato, classificado como ácido forte e pertencente ao grupo das glicinas substituídas, *ii*) 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético), ácido fraco, pertencente ao grupo dos ácidos fenoxiacéticos, *iii*) diuron, classificado como não dissociável, pertencente ao grupo das ureias substituídas, e *iv*) atrazina, base fraca, pertencente ao grupo das triazinas (RODRIGUES e ALMEIDA, 2005; IBAMA, 2013). Estes herbicidas, assim como qualquer agrotóxico utilizado, tendem a gerar impactos ambientais. A relevância de tais impactos depende das características químicas dos herbicidas e de suas interações com o solo, sendo que a periculosidade ambiental pode variar de pouco perigoso até altamente perigoso (IBAMA, 2013). Entre os herbicidas mencionados (glifosato, 2,4-D, atrazina e diuron), o diuron e a atrazina são os mais persistentes no solo ($t_{1/2}$ superior a 60 dias), e classificados como muito perigosos para o meio ambiente (VIDAL E MEROTTO JR., 2001; OLIVEIRA Jr. e REGITANO, 2009; IBAMA, 2013). Além disso, o diuron e a atrazina estão entre os herbicidas mais utilizados, o que implica na importância de investigar o comportamento dos mesmos em solos e seus possíveis efeitos ambientais.

2.3. Sorção

Sorção é um termo geral utilizado quando o mecanismo de retenção em uma superfície não é bem conhecido, e engloba tanto processos físicos como químicos (SPARKS, 2003). O processo de sorção em fase sólida, a partir de uma solução aquosa, pode ser descrito como uma reação reversível, que atinge o estado de equilíbrio final entre a concentração da substância sorvida em duas fases (SITE, 2001). Este processo pode ser representado por modelos matemáticos, que consistem de isotermas de sorção. As isotermas de sorção descrevem a relação entre a massa da substância sorvida (solvato) pelo sólido (sorvente) e a concentração da substância na solução de equilíbrio (SPARKS, 2003; SITE, 2001).

Embora as isotermas forneçam alguns indícios sobre a afinidade de sorção, essas, são descrições de dados macroscópicos e não devem ser utilizadas isoladamente para propor um mecanismo de interação (SPARKS, 2003). Existem quatro tipos gerais de isotermas de sorção: Sigmoidal ou tipo S, Langmuir ou tipo L, Alta afinidade ou tipo H e Partição constante ou tipo C (CALVET, 1989; ALLEONI *et al.*, 2009), as quais são apresentadas na Figura 9.

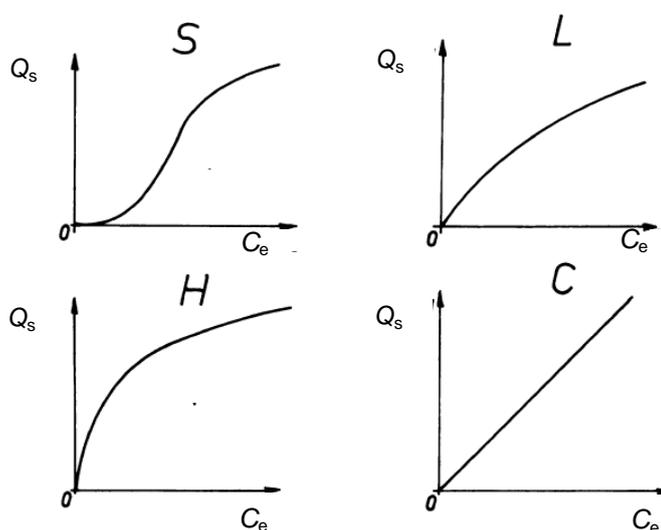


Figura 9. Tipos de isotermas. Q_s é a razão entre a massa da substância sorvida e a massa de sorvente, C_e é a concentração de equilíbrio de atrazina em solução.

Fonte: adaptado de CALVET, 1989.

A isoterma do tipo S é caracterizada por uma pequena inclinação inicial da isoterma, que aumenta com o aumento da concentração do solvato. Este tipo de isoterma indica que

em concentrações baixas, a superfície tem baixa afinidade pela espécie sorviva. Nesse processo, estão envolvidas atrações moleculares moderadas e moléculas do solvente competindo por sítios de sorção. Este tipo de isoterma é característico de sorção de moléculas orgânicas em superfícies de argila (CALVET, 1989; SPARKS, 2003; SPOSITO, 2008).

A isoterma do tipo L é caracterizada por uma diminuição da inclinação da isoterma com o aumento da concentração do sorvato. Indica alta afinidade de sorção do sorvente por concentrações baixas do sorvato. A afinidade diminui com o aumento da concentração devido ao decréscimo dos sítios livres de sorção, o que sugere que não ocorre competição de moléculas do solvente por sítios de sorção (SPARKS, 2003; CALVET, 1989).

A isoterma do tipo H é caracterizada por uma grande inclinação inicial da isoterma e indica forte interação sorvato-sorvente. Este tipo de isoterma geralmente indica a ocorrência de complexação de esfera interna ou de ligações de van der Waalls no processo de sorção (CALVET, 1989; SPARKS, 2003; SPOSITO, 2008).

A isoterma do tipo C é caracterizada por uma inclinação inicial da isoterma que permanece independente da concentração do sorvato. Indica um mecanismo de partição, em que íons ou moléculas da solução são particionadas entre a fase interfacial e a fase de solução, sem qualquer ligação específica entre o sorvente e o sorvato (CALVET, 1989; SPARKS, 2003; SPOSITO, 2008).

As isotermas de sorção podem ser interpretadas utilizando modelos matemáticos. Exemplos de modelos propostos na literatura e que vem sendo estudados são: Langmuir, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Gibbs e Freundlich (SITE, 2001, AKÇAY *et al.*, 2006; ATA *et al.*, 2012), sendo os modelos de Langmuir e de Freundlich, os mais utilizados para estudos de sorção com amostras de solos (CALVET, 1989; SITE, 2001; ARANTES *et al.*, 2006; WANG e KELLER, 2009; DENG *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2011; KEREN *et al.*, 2015).

2.4. Sorção de herbicidas em solos

A sorção de herbicidas em solos ocorre devido à interação entre as moléculas ou íons do herbicida (sorvato) e a superfície das partículas da fase sólida do solo (sorvente). Esta interação pode ocorrer por ligações físicas ou químicas. Como por exemplo, ligação covalente, ligação iônica, ligação de hidrogênio, troca iônica, interação de van der Waals, partição hidrofóbica e ligação eletrostática (SPARKS, 2003; BAKOURI *et al.*, 2010;

VISCHETTI *et al.*, 2010). O tipo de ligação que ocorre, depende das características do solo e do herbicida.

Entre os constituintes do solo, são de grande importância para o processo de sorção, os grupos funcionais da superfície, os quais podem ser definidos como uma molécula quimicamente reativa. Os grupos funcionais podem ser orgânicos (por exemplo, os grupos, carboxílico, carbonila e fenólico) ou inorgânicos. Os principais grupos funcionais inorgânicos são os grupos de superfície siloxano (Si-O-Si), associados com o plano de átomos de oxigênio ligados à camada tetraédrica de um filossilicato ou grupos hidroxilas associados com a borda de minerais inorgânicos, como a caulinita, óxidos de metais, oxihidróxidos e hidróxidos (SPARKS, 2003).

As características dos herbicidas que estão associadas com a sorção são: *i*) a estrutura eletrônica; *ii*) ionização; *iii*) solubilidade em água; *iv*) constante de partição octanol-água ($\log K_{OW}$); *v*) tamanho da molécula sorvida (CALVET, 1989). Além destas características, o pH do meio também influencia, por estar diretamente relacionado com a protonação da molécula.

O processo de sorção é um dos mais importantes que ocorrem no solo, por influenciar diretamente na disponibilidade de nutrientes, ou mesmo de compostos indesejáveis para as plantas (VIEIRA *et al.*, 1999; OLIVEIRA JR. e REGITANO, 2009). Além disso, determina a persistência e o transporte dos agrotóxicos e conseqüentemente define se os mesmos poderão constituir poluentes em potencial (CALVET, 1989; WAUCHOPE *et al.*, 2002; SPARKS, 2003).

De forma geral, a sorção tende a aumentar em solos com teores elevados de matéria orgânica, argila, óxidos de ferro e presença de argilominerais com estrutura do tipo 2:1 (Figura 2). Em contrapartida, o processo de dessorção aumenta em solos com menor teor de matéria orgânica e textura arenosa. Essa afirmação é confirmada com base nos estudos de Piccolo *et al.* (1996), Vieira *et al.* (1999), Prata e Lavorenti (2000), Albuquerque *et al.* (2001), Vivan *et al.* (2007), Singh *et al.* (2014) e Huang *et al.* (2015). Os herbicidas estudados pelos autores não foram os mesmos, e assim, não houve concordância em relação ao principal contribuinte para a sorção. Os estudos desses autores são corroborados pelo trabalho de Singh *et al.* (2014), no qual foram selecionados três herbicidas e amostras de solos com características distintas para a condução de estudos de sorção. A atrazina e o 2,4-D apresentaram comportamentos semelhantes, maior sorção em amostras com maior teor de carbono orgânico, ao contrário, para o glifosato, o teor de carbono demonstrou ter

pouca influência no processo de sorção, o que indica que o processo de sorção depende das características do solo e do herbicida.

Desta forma, estudos de sorção de herbicidas em frações de argilas, provenientes de amostras de solos com diferentes características, podem fornecer informações mais relevantes para um melhor entendimento da interação do respectivo herbicida com os constituintes do solo; em especial, se forem utilizadas para os estudos, frações de argila submetidas a diferentes tratamentos químicos, como por exemplo, eliminar ou concentrar os óxidos de ferro. O estudo com diferentes matrizes pode mostrar indícios de contribuições positivas e negativas no processo de sorção, provenientes da interação com a matéria orgânica, com minerais e da interação eletrostática, além de indicar contribuições decorrentes de possíveis interações organo-mineral.

Para que os estudos de sorção e de dessorção possam ser conduzidos, são necessários técnicas e métodos analíticos bem estabelecidos, visando a confiabilidade nos resultados obtidos. As técnicas analíticas mais convencionais para quantificação de herbicidas são a cromatografia a gás (GC) e a cromatografia a líquido (LC), as quais são baseadas no processo de separação dos analitos e detecção por diferentes sistemas.

Embora a técnica de GC propicie menores limites de quantificação, grande poder de resolução e boa seletividade de acordo com o sistema de detecção empregado (ANDREU e PICÓ, 2004), necessita que o composto seja termicamente estável, não apresente baixa volatilidade e nem polaridades muito elevadas. Como a maioria dos herbicidas não possuem tais características, geralmente são determinados por cromatografia a líquido (SÁNCHEZ-BRUNETE *et al.*, 2008), sendo nesse caso imprescindível que a amostra seja plenamente solúvel na fase móvel (COLLINS *et al.*, 2006).

Como técnica alternativa, pode ser empregada a espectroscopia de absorção molecular baseada na absorção de radiação das regiões do ultravioleta e visível, que é uma ferramenta útil e de baixo custo para análise quantitativa (HOLLER *et al.*, 2009). Espécies não absorventes podem formar produtos que absorvem fortemente nas regiões do ultravioleta e visível, e assim, serem determinadas por espectrofotometria (HOLLER *et al.*, 2009). Vários autores utilizaram a espectroscopia na região do visível para a determinação de triazinas (KESARI e GUPTA, 1998; SHAH, JAN e ARA *et al.*, 2008; SHAH *et al.*, 2009; TAMRAKAR *et al.*, 2009; ZHANG e PAN, 2011; SHAH *et al.*, 2012; TIWARI *et al.*, 2013), incluindo o uso de quimiometria (ZHANG e PAN, 2011).

2.5. Sorção de atrazina e de diuron em amostras de solos

A atrazina, (2-cloro-4-etilamino-6-isopropil amino-*s*-triazina), pertencente ao grupo das triazinas simétricas (*s*-triazinas), apresenta os principais processos de sorção em amostras de solos decorrentes da interação com a matéria orgânica e com os argilominerais. Na Figura 10 são apresentadas as possíveis interações entre a matéria orgânica do solo e triazinas simétricas (cloro-*s*-triazinas), que é a classe que engloba a atrazina.

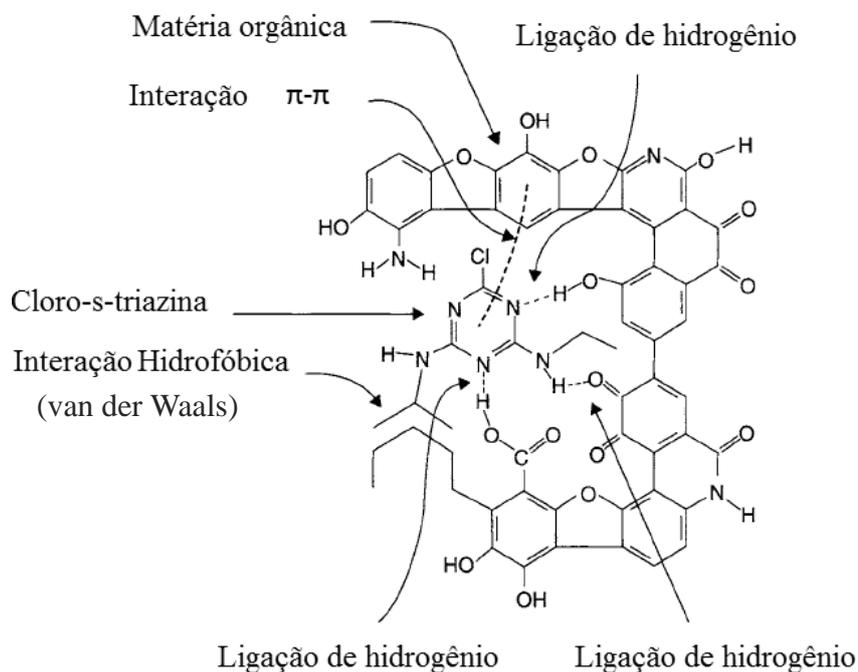


Figura 10. Possíveis interações entre cloro-*s*-triazina e a matéria orgânica do solo.

Fonte: Adaptado de Laird e Koskinen (2011).

A interação entre a matéria orgânica de solos e a atrazina depende do teor (PRADO *et al.*, 2014) e da natureza química da matéria orgânica (SUN *et al.*, 2010). Estas interações podem ocorrer por diversos mecanismos, no entanto, as principais interações são hidrofóbicas e as ligações de hidrogênio, como observado por Wang *et al.*, (2011) em estudos com ácidos húmicos. As interações hidrofóbicas ocorrem entre o grupo hidrofóbico alquila das triazinas e os grupos alifáticos da matéria orgânica (LAIRD e KOSKINEN, 2011). As ligações de hidrogênio ocorrem entre os átomos de nitrogênio do anel triazínico e os grupos funcionais da matéria orgânica, como por exemplo, ácidos carboxílicos, compostos fenólicos e amidas. Estas ligações são favorecidas quando o pH da solução é superior ao pK_a da triazina e inferior ao pK_a do grupo funcional (LAIRD e

KOSKINEN, 2011). Como a atrazina possui um baixo valor de pK_a , 1,7 (Tabela 1) e a maioria dos solos possui um valor de pH entre 4 e 8, a ligação de hidrogênio é uma das principais interações que ocorrem entre a atrazina e o solo. Na Figura 11 é apresentada a reação de protonação da atrazina.

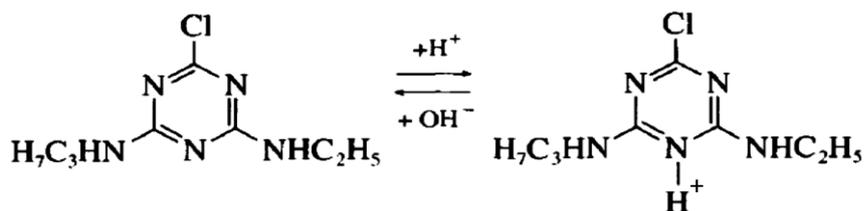


Figura 11. Reação de protonação da atrazina.

Fonte: McBride, 1994.

A atrazina se comporta como uma base fraca e se encontra predominantemente na forma desprotonada em ambientes com pH superiores a 1,7 (McBRIDE, 1994).

Além das interações hidrofóbicas e das ligações de hidrogênio, Wang *et al.* (2011) observaram correlação positiva entre o valor de K_{OC} (coeficiente de partição normalizado pelo teor de carbono do sorvente) e o teor de carbono aromático de substâncias húmicas, mostrando indícios de interação π - π , mas os autores reforçam que este não deve ser o principal mecanismo de sorção e atribuem às ligações de hidrogênio, grande importância para o processo de sorção.

A interação de atrazina ou de outras triazinas com a fase inorgânica do solo depende da superfície de sorção, a qual pode ser neutra, com cargas variáveis ou com cargas permanentes. Como o solo é constituído por uma mistura de minerais, são inúmeras e complexas as interações que podem ocorrer com o herbicida. Alguns exemplos são ligações hidrofóbicas, ligações de van der Waals e ligação de hidrogênio, as quais podem ocorrer simultaneamente (LAIRD e KOSKINEN, 2011). Herwig *et al.* (2001) sugerem que a interação entre a atrazina e a superfície de argilominerais é apenas parcialmente reversível, e assim, quando ocorre esse tipo de ligação, a atrazina pode permanecer no solo por um longo período. Estudos mais específicos considerando a contribuição dos argilominerais e da matéria orgânica para a sorção de atrazina foram realizados por Dick *et al.* (2010). Os resultados demonstraram maior importância da matéria orgânica no processo de sorção.

O diuron, ([3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia]), pertencente ao grupo das ureias substituídas, é um herbicida moderadamente hidrofóbico (UMALI *et al.*, 2010), estável em

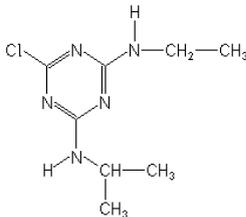
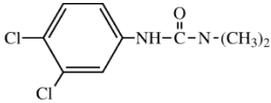
meio neutro e hidrolisado por ácidos e álcalis (MONCADA, 2004). Possui grande afinidade pela matéria orgânica do solo (SITE, 2001). A interação entre o diuron e a matéria orgânica pode ocorrer principalmente devido a ligação de van der Waals entre o oxigênio da carbonila e o hidrogênio do grupo amino e por ligação de hidrogênio (SITE, 2001). Esta interação não depende apenas do teor de carbono orgânico, mas também da natureza química da matéria orgânica e de possíveis interações entre a matéria orgânica e os minerais constituintes do solo. Smernik e Kookana (2015) observaram influência positiva do carbono do grupo aril no processo de sorção e influência negativa dos carbonos do grupo alquil e o-alquil. Ahangar *et al.* (2008) e Ahangar (2010) observaram o mesmo efeito para os carbonos aril e o-alquil.

A contribuição dos minerais constituintes do solo para o processo de sorção aumenta quando o teor de carbono orgânico é baixo e o teor de argila é alto, o que diminui o bloqueio dos minerais pela matéria orgânica (CÁCERES-JENSEN *et al.*, 2013). A maioria dos estudos relatados na literatura envolvendo o diuron é direcionada para a matéria orgânica (LIYANAGE *et al.*, 2006; AHANGAR *et al.*, 2008; AHANGAR, 2010; SMERNIK e KOOKANA, 2015). Por outro lado, poucos estudos têm sido conduzidos envolvendo a interação com fases minerais (CELIS *et al.*, 2007, POLATI *et al.*, 2006, REZENDE *et al.*, 2011; ARAUJO *et al.*, 2012). De acordo com os resultados obtidos pelos autores, o diuron não tem afinidade pela caulinita (POLATI *et al.* 2006) e nem pela vermiculita (REZENDE *et al.* 2011), mas parece interagir com a montmorilonita em meio básico, como observado por Polati *et al.*, 2006 e Celis *et al.*, 2007. No entanto, nenhuma interação do diuron com a montmorilonita foi observada por Rezende *et al.* 2011, em meio ácido. Araujo *et al.* (2012) em estudos com esmectita (pH 7,0) e óxidos de ferro (pH 3,5 e 7,0), provenientes de amostras de argila natural, observaram que a esmectita possui baixa capacidade de sorver o herbicida diuron, assim como os óxidos de ferro em pH 3,5. Entratanto, em pH 7,0 foi observado aumento na sorção de diuron por óxidos de ferro.

2.6. Impactos ambientais decorrentes do uso dos herbicidas atrazina e diuron

A atrazina é largamente utilizada no controle de plantas daninhas, em culturas como milho, cana de açúcar, sorgo, entre outras (XU *et al.*, 2011; ROUIMI *et al.*, 2012) e o diuron é utilizado no controle de plantas invasoras da cana-de-açúcar, frutas, algodão, entre outros (GIACOMAZZI e COCHET, 2004; RUBIO-BELLIDO *et al.*, 2015). As características físicas e químicas da atrazina e do diuron são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Estruturas e algumas características físicas e químicas da atrazina e do diuron.

Herbicidas	Atrazina	Diuron
Estrutura ^(a)		
Massa Molar (g mol ⁻¹) ^(b)	215,69	233,1
Solubilidade em água (mg L ⁻¹) 20°C ^(b)	33	42
Constante de partição octanol-água (log K _{OW}) ^(b)	2,68	2,84
Pressão de vapor (mPa) 20°C (atrazina), 25 °C (diuron) ^(b,c)	0,04	0,0092
pK _a ^(b)	1,7	-
Tempo de ½ vida (dias) ^(b)	60	90

(a) RODRIGUES e ALMEIDA, 2005; (b) VIDAL E MEROTTO JR., 2001, (c) OLIVEIRA e REGITANO, 2009.

De acordo com sua estrutura, a atrazina é formada por três átomos de nitrogênio intercalados com átomos de carbono, o que caracteriza o anel triazínico, além de um átomo de cloro, um grupo amino-etil e um grupo amino-isopropil. Classificada sob o ponto de vista toxicológico como medianamente tóxica de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2012) e muito perigosa no que diz respeito ao potencial de periculosidade ambiental (classe ambiental II) (IBAMA, 2010).

A atrazina possui um considerável potencial de lixiviação e contaminação de águas superficiais e subterrâneas (GRAYMORE *et al.*, 2001; OLIVEIRA e REGITANO, 2009; LIN e CHU, 2011; OLIVEIRA e BRIGHENTI, 2011), o que pode ser explicado por sua solubilidade em água relativamente elevada e o seu valor de log K_{OW} (Tabela 1), demonstrando que a atrazina pode ser solubilizada na solução do solo e assim alcançar ambientes aquáticos.

Frequentemente a atrazina é detectada em águas subterrâneas nos Estados Unidos (TOCCALINO *et al.*, 2014) e na Europa (VONBERG *et al.*, 2014), bem como no Brasil (CERDEIRA *et al.*, 2004; CASARA *et al.*, 2012; CHICATI *et al.*, 2012; MONTAGNER *et al.*, 2014). Alguns estudos ainda demonstram indícios de contaminação de águas superficiais e subterrâneas em longo prazo. Os autores Vonberg *et al.* (2014) e Lorente *et al.* (2015) detectaram a atrazina em águas após a proibição do uso do herbicida na Alemanha (20 anos após a proibição) e na Espanha (8 anos após a proibição), respectivamente. Vonberg *et al.* (2014) estudaram águas subterrâneas e atribuíram o fato a

possível dessorção gradual e lixiviação da atrazina e Lorente *et al.* (2015) observaram a presença de atrazina em amostras de água provenientes de região próxima a local de atividades agrícolas. A contaminação de águas por atrazina em longo prazo pode ser explicada pela sua persistência no solo, tempo de meia vida ($t_{1/2}$) longo, além do seu exacerbado uso.

O $t_{1/2}$ apresentado na Tabela 1 é um valor médio encontrado para os respectivos herbicidas no solo. De acordo com Graymore *et al.* (2001) foram relatados $t_{1/2}$ para a atrazina de 40 a 1162 dias. Esta variabilidade pode ocorrer de acordo com as características do solo, clima, ação de microrganismos e uso do herbicida em mistura com outros agrotóxicos ou com surfactantes (KE-BIN *et al.*, 2008; DU *et al.*, 2011; PRADO *et al.*, 2014). Em estudos comparativos de amostras de solos provenientes da rizosfera, região com maior quantidade de microrganismos do solo, e da região mais afastada da rizosfera, Ke-Bin *et al.* (2008) observaram diminuição do $t_{1/2}$ da atrazina nas amostras da rizosfera, evidenciando a ação microbiana na degradação de atrazina. Alguns microrganismos são capazes de promover a completa mineralização da atrazina, formando o dióxido de carbono como produto final. Outros degradam a atrazina gerando produtos de degradação diversos (MUDHOO e GARG, 2011), como apresentados na Figura 12.

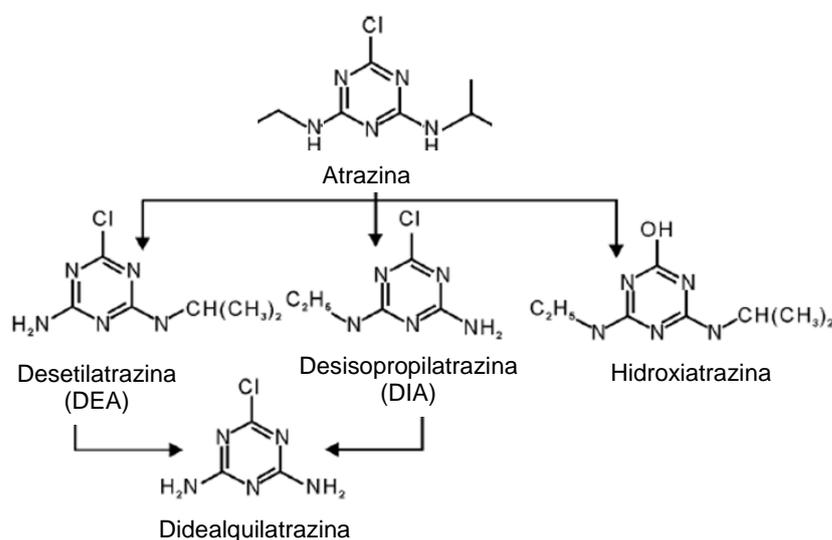


Figura 12. Principais produtos de degradação da atrazina por microrganismos.
Fonte: adaptado de MUDHOO e GARG, 2011.

A DIA e a DEA apresentam elevado potencial de lixiviação (ABATE *et al.*, 2004; JABLONOWSKI *et al.*, 2009; MUDHOO e GARG, 2011), o que está de acordo com a detecção dos mesmos em concentrações mais elevadas que a própria atrazina em águas de

rios (CCANCCAPA *et al.*, 2016). A hidroxiatrazina, apesar de ser o principal produto de degradação da atrazina, não gera preocupação ambiental por apresentar maior retenção no solo em comparação com os demais produtos de degradação, e conseqüentemente menor mobilidade no solo, mesmo quando comparada com a atrazina (MUDHOO e GARG, 2011).

Vários são os impactos ambientais causados por contaminação de águas e alimentos. Recentemente foi constatado que mesmo concentrações baixas de atrazina são prejudiciais para peixes (LIU *et al.*, 2016), anfíbios, répteis (PUIGDOLLER *et al.*, 2007; ROHR *et al.* 2010; XU *et al.*, 2011), algas (GAO *et al.*, 2011) e para flora (GRAYMORE *et al.*, 2001). Efeitos toxicológicos causados pelo herbicida em humanos e animais de laboratório são apresentados por Rouimi *et al.* (2012). Os produtos de degradação da atrazina podem ainda ocasionar impactos ambientais mais preocupantes que a própria atrazina, como observado por Liu *et al.* (2016). Estes autores verificaram maior efeito negativo em peixes com os metabólitos clorados da atrazina em comparação com a atrazina.

O herbicida diuron apresenta riscos ambientais, sendo considerado com potencial intermediário para lixiviação (OLIVEIRA JR. e REGITANO, 2009), classificado como muito persistente no solo de acordo com a classificação da Inglaterra (OLIVEIRA JR. e REGITANO, 2009), com tempo de meia vida superior a 60 dias, além de apresentar classificação toxicológica classe III, portanto, composto muito perigoso ao meio ambiente (ANVISA, 2012). O diuron é persistente no solo e em águas, fato que aumenta a propensão de contaminação ambiental e explica sua frequente detecção em águas superficiais de rios (FAJON *et al.*, 2006; BARRANGER *et al.*, 2014; MASIÁ *et al.*, 2015; CCANCCAPA *et al.*, 2016; PESCE *et al.*, 2016). Esta frequente detecção induziu a proibição do uso de diuron para o controle agrícola na França em 2008 (PESCE *et al.*, 2016).

O uso do herbicida causa preocupação por este ser considerado cancerígeno e por seu principal produto de degradação, 3,4-dicloroanilina (Figura 13), também ser persistente no solo e exibir uma toxicidade maior em relação ao diuron (GIACOMAZZI e COCHET, 2004). Desta forma, a biodegradação, que é um processo natural para minimizar impactos ambientais, só terá um efeito positivo se os microrganismos forem capazes de degradar o 3,4-dicloroanilina, além do diuron.

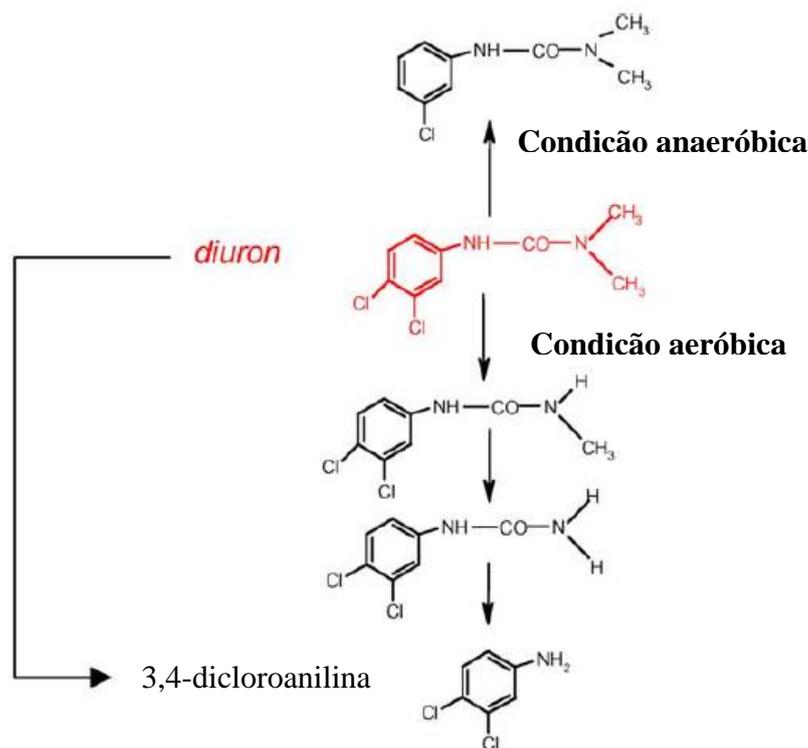


Figura 13. Principais produtos de degradação do diuron.
Fonte: adaptado de GIACOMAZZI e COCHET, 2004.

A biodegradação do diuron é dificultada por este causar impactos na viabilidade bacteriana e assim, os microrganismos devem ser capazes de crescer na presença do diuron e apresentar resistência à inibição causada pelo herbicida (CASTAÑÓN-GONZÁLES *et al.*, 2016). A porcentagem e velocidade da biodegradação podem variar de acordo com o ambiente. Estudos demonstram que em ambientes aeróbicos, a presença de N_2 e de carbono favorecem o processo (WIDHEM *et al.*, 2002; CASTAÑÓN-GONZÁLES *et al.*, 2016).

Os principais impactos ambientais relatados decorrentes da contaminação por diuron são alterações em algas, comunidades microbianas (FAJON *et al.*, 2006; RICART *et al.*, 2009) e no DNA de ostras (BARRANGER *et al.*, 2014). O herbicida é considerado levemente tóxico para aves e mamíferos e moderadamente tóxico para invertebrados aquáticos (GIACOMAZZI e COCHET, 2004). Estudos de efeitos toxicológicos em ratos são apresentados por Cardoso *et al.* (2013). Os autores misturaram doses do herbicida na dieta de sessenta ratos por 20 semanas. Como resultado, foram observados incidência de hiperplasia urotelial simples e aumento na proliferação celular, com administração de diuron em concentrações superiores a 125 ppm.

Os impactos ambientais causados por cada herbicida dependem das características do herbicida e do solo. Em geral características que propiciam a lixiviação, como o baixo teor de matéria orgânica, textura arenosa e o herbicida na forma dissociada, estão relacionadas com a contaminação de águas subterrâneas, ao passo que características que aumentam a sorção de herbicidas, assim como o tempo de meia vida relativamente elevado do herbicida, tendem a aumentar sua persistência no solo (OLIVEIRA JR. e REGITANO, 2009).

Em virtude da preocupação ambiental decorrente do uso indiscriminado de herbicidas, é de fundamental importância a realização de estudos que visem entender seu comportamento no solo e as características que mais se relacionam com o processo de sorção, o qual está diretamente ligado com a disponibilidade de herbicidas para as plantas e com a lixiviação. Os principais contribuintes para o processo de sorção são a textura, mineralogia, teor e natureza química da matéria orgânica. Entretanto, atualmente o único fator considerado para indicação da dosagem de herbicidas é a textura, o que pode aumentar os riscos ambientais. Os principais efeitos negativos causados por herbicidas são: *i*) efeito residual após anos de utilização do solo, o que compromete a produtividade, *ii*) alcançar ambientes aquáticos por escoamento superficial, *iii*) lixiviação, *iv*) provocar mudanças no funcionamento do ecossistema.

Estes efeitos podem ser minimizados ao considerar características específicas locais, como solo e clima para a escolha do produto e sua respectiva dosagem. Trabalhos como os de Bakouri *et al.* (2009), Bakouri *et al.* (2010), Zhao *et al.* (2013), El-Bestawy *et al.* (2013) e Rosas *et al.* (2014) que visam à degradação ou eliminação de herbicidas em água, e de Mohassel *et al.* (2011) que estudaram o uso de adjuvantes para redução de doses de herbicidas, deixam claro que existe preocupação em minimizar a contaminação ambiental decorrente do uso de herbicidas. Segundo Bakouri *et al.* (2010) a literatura ainda é insuficiente para solucionar este problema, fato que evidencia a necessidade da condução de estudos que visem entender o comportamento de herbicidas com os solos, bem como a investigação da possibilidade de contaminação de águas subterrâneas, por herbicidas com elevado potencial de lixiviação como a atrazina e o diuron.

3. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

3.1. Objetivo geral

Estudar o processo de interação de atrazina e diuron com amostras de solos, no sentido de aprofundar o conhecimento das interações existentes, visando avaliar os possíveis riscos de lixiviação de atrazina e diuron após a aplicação dos mesmos em solos com diferentes texturas, teor de carbono orgânico e mineralogia.

3.2. Objetivos específicos

- Estabelecer protocolos analíticos para a determinação de atrazina e diuron por cromatografia a líquido (LC) e de atrazina por espectrofotometria na região do visível;
- Realizar estudos de sorção/dessorção de atrazina e diuron com as amostras de solos e com suas respectivas frações de argila;
- Correlacionar os resultados obtidos com as características de cada solo, bem como inferir sobre os possíveis riscos de lixiviação.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Amostras de solos

Para o estudo foram selecionadas três amostras de solos: Latossolo Vermelho Acriférrico típico, Chernossolo Argilúvico Férrico típico e Nitossolo Vermelho Eutroférrico típico, horizontes A e B (HA e HB, respectivamente).

As amostras foram coletadas nos municípios de Londrina/PR (Chernossolo, e Nitossolo) e Cândido Mota/SP (Latossolo). A área de coleta pertence ao domínio geológico da bacia do Paraná. De acordo com a classificação Köppen, o clima da região é do tipo Cfa, clima subtropical úmido com chuvas em todas as estações, podendo ocorrer secas no período de inverno. A temperatura média do mês mais quente geralmente é superior a 25,5 °C e do mês mais frio inferior a 16,4 °C (HANKE, 2015). As amostras foram disponibilizadas pelo professor doutor Vander de Freitas Melo, grupo de pesquisa do Laboratório de Mineralogia do Solo da UFPR.

Para os solos em estudo, o horizonte A apresentou uma profundidade de 0 a 10 cm e o horizonte B de 83 a 90 cm para o Latossolo, 57 a 64 cm para o Chernossolo e 70 a 77 cm para o Nitossolo (HANKE, 2015).

4.2. Obtenção das frações de argila

Para cada amostra de solo foram obtidas cinco frações para a condução dos estudos – amostra de solo seco (amostra de solo), fração de argila natural, argila após eliminação da matéria orgânica, argila após eliminação da matéria orgânica e óxidos de ferro, argila após eliminação da matéria orgânica e caulinita. Todas as amostras foram secas em estufa, maceradas e passadas em peneira de 0,20 mm.

A argila natural (AN) foi obtida por fracionamento físico. Para tal, em 20 g de amostra de solo, passado em peneira de 2,0 mm, foram adicionados 50 mL de hidróxido de sódio 0,20 mol L⁻¹ e submetidos à agitação mecânica horizontal, por aproximadamente 8 horas a 200 rpm. Essa suspensão foi passada em peneira de 53 µm para reter a fração areia. As frações silte e argila foram transferidas para provetas de 1,0 L e separadas por sedimentação baseada na Lei de Stokes (EMBRAPA, 1997). Parte da amostra obtida foi reservada para os estudos de sorção e o restante foi utilizado para as etapas seguintes.

Para a eliminação da matéria orgânica, uma massa de aproximadamente 20 g de AN foi transferida para tubos de centrífuga de 100 mL e adicionado peróxido de hidrogênio 10 % (m/v). Os tubos foram mantidos sob aquecimento a 70 °C em banho-maria até cessar a efervescência e submetidos à secagem em estufa a 40 °C (JACKSON, 1979). A amostra obtida foi chamada de argila_{H₂O₂}. Parte da amostra foi reservada para estudos de sorção e o restante utilizada para a extração de óxidos de ferro (MEHRA e JACKSON, 1960; MELO *et al.*, 2009) e de caulinita e gibbsita (MELO *et al.*, 2009).

Para a extração de óxidos de ferro, foram transferidos 2,5 g de argila_{H₂O₂} para tubos de centrífuga de 100 mL e adicionados 40 mL de citrato de sódio 0,30 mol L⁻¹, 5,0 mL de hidrogenocarbonato de sódio 1,0 mol L⁻¹ e 1,0 g de hidrossulfito de sódio. Os tubos foram mantidos sob aquecimento a 70 °C em banho-maria por 30 minutos, após os primeiros 15 minutos foi adicionado mais 1,0 g de hidrossulfito de sódio. As amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi descartado, todo o procedimento foi repetido totalizando cinco extrações sequenciais. Após finalizar as extrações, foi adicionado carbonato de amônio 0,50 mol L⁻¹, seguido de centrifugação por 10 minutos e descarte da solução sobrenadante (MEHRA e JACKSON, 1960), a amostra obtida foi seca em estufa a 40 °C e chamada de argila desferrificada (argila_{desf}). O método utilizado é conhecido como método DCB, sendo a abreviação dos reagentes adicionados (ditionito, citrato e bicarbonato).

Para a extração de caulinita e gibbsita, foi transferido 1,0 g de argila_{H₂O₂} para um béquer de Teflon[®] e adicionados 100 mL de uma solução mista (NaOH 5,0 mol L⁻¹ e Na₂OSiO₂.5H₂O 0,20 mol L⁻¹) (NORRISH e TAYLOR, 1961; MELO *et al.*, 2009). As amostras foram mantidas sob aquecimento em banho de areia a 250 °C por 1 h e 30 min. Após o resfriamento, foram transferidas para tubos de centrífuga de 100 mL e centrifugadas. Em seguida, o sobrenadante foi descartado e as amostras foram centrifugadas com 90 mL de HCl 0,50 mol L⁻¹ por 10 minutos, sendo essa operação repetida duas vezes. Ao final foram feitas três lavagens, sendo duas com 80 mL de (NH₄)₂CO₃ 0,50 mol L⁻¹ e uma com 80 mL de água ultrapura, em seguida foram centrifugadas por 10 minutos e o sobrenadante foi descartado (MELO *et al.*, 2008). A amostra obtida foi seca em estufa a 40 °C e identificada como óxido de ferro (argila_{OF}). Todos os procedimentos foram repetidos até obtenção de massa suficiente para os estudos de sorção. As etapas realizadas estão ilustradas na Figura 14.

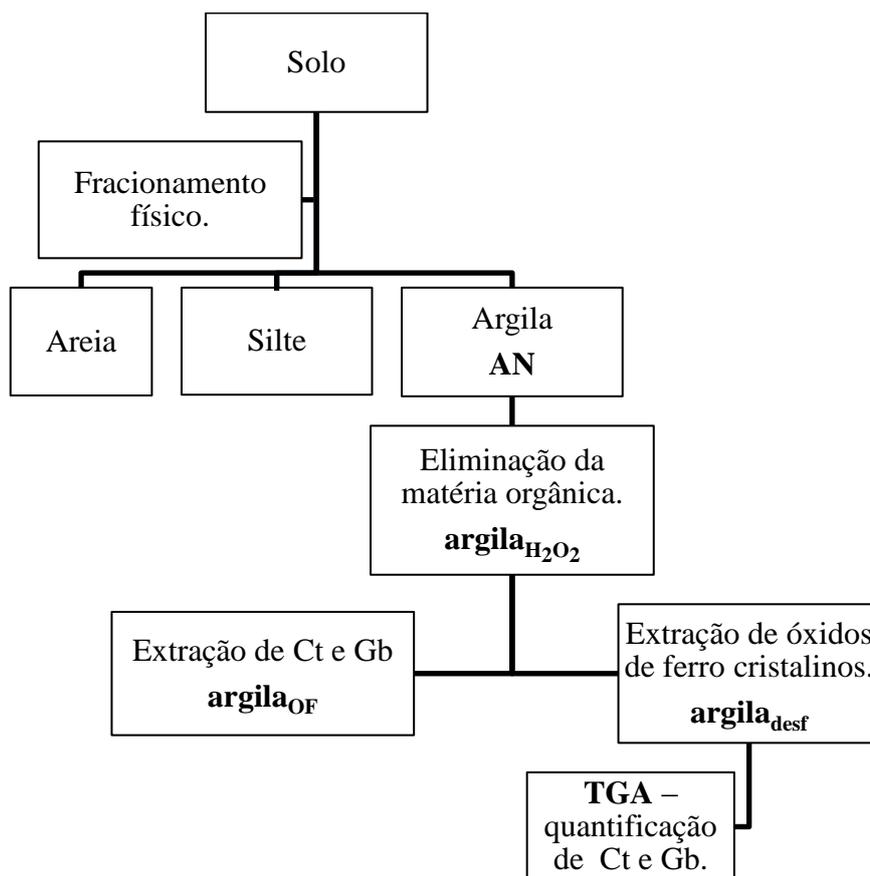


Figura 14. Esquema das etapas realizadas para a obtenção das amostras para estudos de sorção. Ct: caulinita, Gb: gibbsita. TGA: Análise termogravimétrica.

4.3. Caracterização das amostras de solos e de suas frações de argila

Foram determinadas as áreas superficiais específicas (SSA), teor de carbono orgânico nas frações de argila, teor de caulinita e gibbsita e conduzidas caracterizações por reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT). Para todas as caracterizações, as amostras foram primeiramente passadas em peneira de 0,20 mm.

Para a caracterização da área superficial específica foi utilizado um analisador de área superficial e tamanho de poros – Quantachrome modelo Nova 4000e (disponibilizado pelo Laboratório de Mineralogia do Solo – Departamento de Solos, UFPR). O método utilizado foi adsorção de gás nitrogênio a 77 K. Para as análises foram utilizados 1,0 g de amostra de solo e 0,25 g para as frações de argila. As amostras foram previamente degasadas sob vácuo a 60 °C por 5 horas.

As isotermas de adsorção e de dessorção foram obtidas considerando o volume de N₂ necessário para recobrir a amostra na pressão relativa (P/P_0), sendo P/P_0 entre 0,05 e 0,99.

A SSA foi determinada pela equação BET (equação 1) (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938).

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1).$$

Em que W é a massa do gás adsorvido a uma pressão relativa P/P_0 ; W_m é a massa de adsorvato de uma monocamada da superfície; C é uma constante relacionada com a energia de adsorção na primeira camada adsorvida. A partir do gráfico obtido com P/P_0 no eixo x e $1/[W(P_0/P-1)]$ no eixo y, na região P/P_0 entre 0,05 e 0,30, pode ser calculado o W_m (1/coeficiente angular + coeficiente linear) e a constante C (coeficiente angular/coeficiente linear +1).

A SSA foi calculada a partir do volume de gás necessário para recobrir a superfície da monocamada e a área ocupada pela molécula do gás. Considerando a faixa linear, região P/P_0 entre 0,05 e 0,30 (equação 2).

$$SSA = S_t/W \quad (2).$$

Em que S_t é a área superficial total (calculada pela equação 3) e W é a massa da amostra.

$$S_t = \frac{W_m N A_{cs}}{M} \quad (3).$$

Em que N é o número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ moléculas mol^{-1}); M é a massa molar do adsorvato; A_{cs} é a área molecular “cross-sectional”, $16,2 \text{ \AA}^2$ para a monocamada de nitrogênio a 77 K. O volume total de poros (TPV) foi calculado pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT, JOYNER e HALENDA, 1951), equação 4.

$$V_{p\ n} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{Kn} + \frac{\Delta t_n}{2}}\right)^2 (\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A C_j) \quad (4).$$

O volume total de poros é derivado da quantidade de vapor adsorvida a uma pressão relativa próxima a 1, assumindo que os poros são preenchidos com líquido adsorvido. Ao reduzir a pressão relativa P/P_0 , o líquido anteriormente adsorvido é desorvido, esta redução da pressão relativa pode ocorrer em várias etapas. A equação 4 é uma equação

geral para o cálculo do volume total de poros considerando todas as etapas de redução da pressão relativa, sendo r_p o raio de poro; t a espessura da camada de nitrogênio fisicamente adsorvida; r_k o raio interno da camada de espessura t ; V é o volume desorvido e AC é a área exposta pelos poros após a dessorção (QUANTACHROME, 2009).

O teor de carbono orgânico total foi determinado utilizando um analisador elementar – Vario EL III (disponibilizado pelo Laboratório de Mineralogia do Solo – Departamento de Solos, UFPR), pelo método de combustão a seco. Uma massa de aproximadamente 30,0 mg de amostra foi encapsulada em papel de estanho e oxidada com O_2 à temperatura de 950 °C, sendo quantificado o CO_2 desprendido.

Os teores de caulinita e gibbsita foram determinados na fração argila_{desf} por análise termogravimétrica (TGA), utilizando um analisador térmico simultâneo, Netzsch STA 449F3 Jupiter[®]. Para as análises foram usados 5,0 mg das amostras, as quais foram aquecidas entre 25°C e 1000°C, com rampa de 10 °C min⁻¹. As análises foram conduzidas sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL min⁻¹. A partir da perda de massa resultante da desidroxilação dos minerais foram calculados os teores de caulinita e de gibbsita.

Os espectros DRIFT foram obtidos com um espectrofotômetro da marca Bruker modelo Vertex 70, pelo método da reflectância difusa na região do infravermelho médio (400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹) com transformada de Fourier.

4.4. Determinação de atrazina em amostras de extratos de solo por espectrofotometria acoplada ao sistema de análise por injeção em fluxo (FIA)

4.4.1. Determinação das melhores condições analíticas a partir de experimentos em batelada

Para o preparo de todas as soluções (itens 4.4 e 4.5) foi utilizada água obtida pelo sistema de osmose reversa (marca Quimis, modelo Q842U210) e purificada no momento do uso pelo sistema Simplicity da marca Millipore dotado de lâmpada UV. Essa água, com resistividade superior a 18 MΩ cm, foi denominada no presente estudo como água ultrapura.

Foram preparadas as seguintes soluções: *i*) Solução padrão de atrazina (Sigma-Aldrich, grau de pureza de 98,9 %), preparada em metanol, na concentração de 1,00 mg mL⁻¹ e mantida em congelador a -18 °C, a qual foi utilizada para o preparo de uma solução intermediária na concentração 20 µg mL⁻¹, por diluição em água ultrapura. A

solução intermediária foi empregada para o preparo de todas as demais soluções, nas concentrações desejadas. Estas soluções foram mantidas em geladeira a 4 °C; *ii*) piridina (Quimibrás, grau de pureza 99,0 %) – preparada pela mistura de 18,0 mL de piridina, 12,0 mL de água ultrapura e 3,0 mL de ácido clorídrico (37 % m/m); *iii*) *p*-aminoacetofenona (PAAF), Eastman Organic Chemicals, grau técnico, na concentração de 10,0 g L⁻¹ – preparada em ácido clorídrico 3,0 mol L⁻¹; *iv*) ácido sulfanílico (AS), Merck, grau cromatográfico, na concentração de 10,0 g L⁻¹ – preparado em ácido clorídrico 2,0 mol L⁻¹

Em frascos tipo *vial* de 4,0 mL foram adicionados 0,20 mL de piridina, 0,70 mL de HCl 1,10 mol L⁻¹ e 3,0 mL de solução padrão de atrazina, concentração final de atrazina de 0,050 a 2,00 mg L⁻¹. Os *vials* foram fechados e levados ao aquecimento em água fervente por 15 minutos. Após atingir a temperatura ambiente, as amostras foram transferidas para um balão volumétrico de 10,0 mL e adicionados 0,90 mL de hidróxido de sódio 5,0 mol L⁻¹ e 3,00 mL de AS ou 2,00 mL de PAAF. As soluções foram mantidas em repouso durante 5 minutos para o desenvolvimento de cor e o volume completado com água ultrapura, reação apresentada na Figura 15. Esse procedimento foi adaptado com base na literatura (KESARI e GUPTA, 1998; TAMRAKAR *et al.*, 2009; SHAH, JAN e ARA *et al.*, 2008; TIWARI *et al.*, 2013). Para a determinação de atrazina foi utilizado um Espectrofotômetro - FEMTO modelo 700 Plus.

Os parâmetros analíticos estudados foram o comprimento de onda (λ) de máxima absorção e a faixa de pH ideal para o desenvolvimento de cor, informações necessárias para iniciar os estudos utilizando o sistema FIA. Todas as medidas de pH foram obtidas com um potenciômetro da marca Analion - PM 608 Plus, previamente calibrado (pH 4,00 e 7,00). Nesta etapa foi constatado que o AS propiciou melhores resultados em comparação com a PAAF, desta forma apenas o AS foi utilizado para os estudos por FIA.

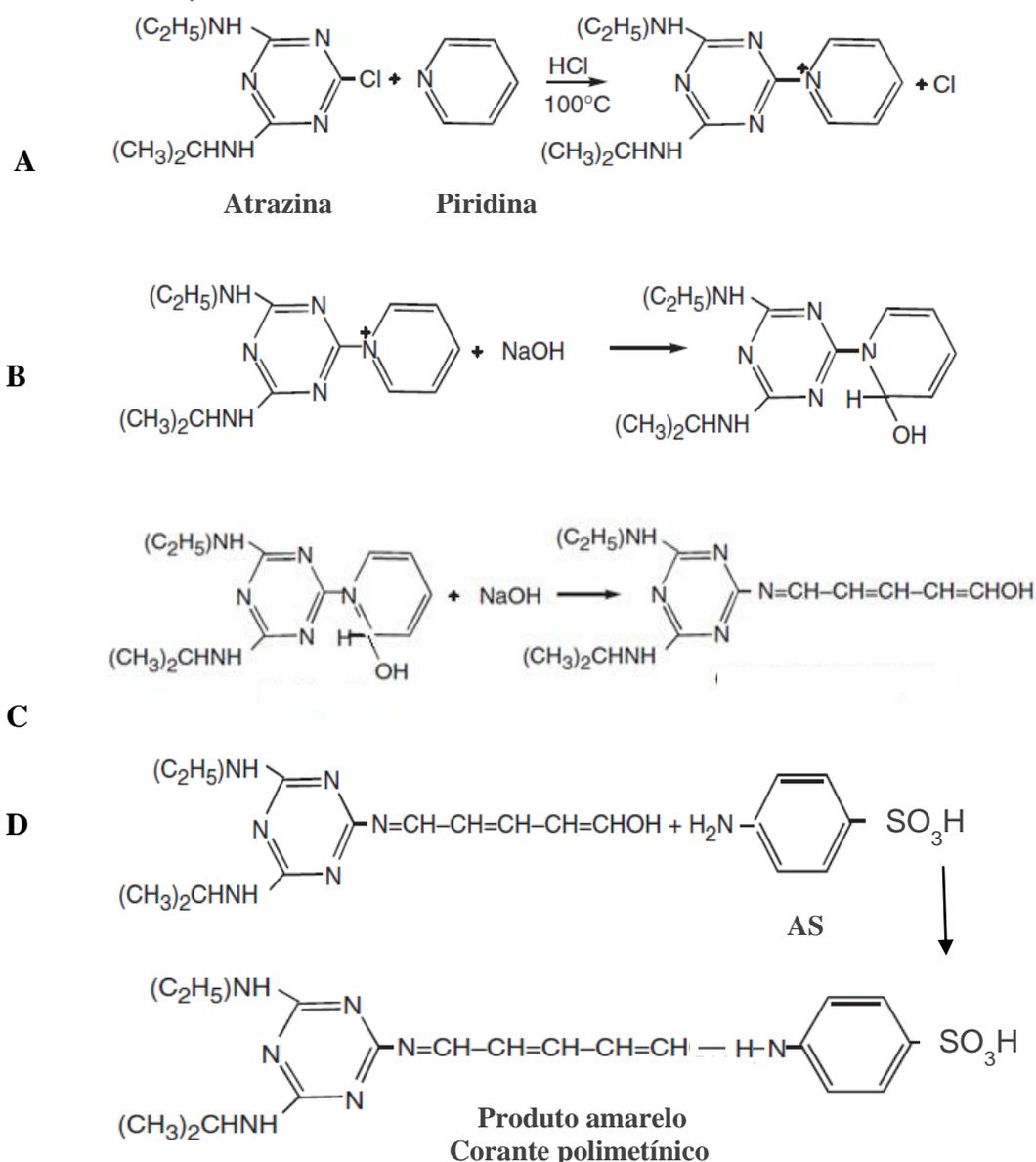


Figura 15. Reação química entre a atrazina e a piridina.

Fonte: adaptado de Shah, Jan e Ara (2008).

Na primeira etapa (A), a atrazina contida na amostra reage com a piridina em meio ácido sob aquecimento, formando o haleto de piridínio quaternário. Um ataque eletrofílico ocorre com o cloro da atrazina e o par de elétrons do nitrogênio da piridina. O haleto de piridínio reage com hidróxido na presença de álcali formando uma base de carbinol (etapa B), que sofre quebra do anel heterocíclico formando dialdeído glutacônico (etapa C). O dialdeído glutacônico é um produto instável amarelo colorido e pode tornar-se estável pela reação com ácido sulfanílico (etapa D), resultando na formação de um novo produto

amarelo colorido, de acordo com a última etapa da reação mostrada na Figura 15 (KESARI e GUPTA, 1998; SHAH *et al.*, 2008).

A vidraria empregada foi previamente lavada com solução do detergente Detertec Alcalino[®] 2,5 % (v/v), enxaguada com água e com água ultrapura e seca antes do uso (itens 4.4 e 4.5).

4.4.2. Análise por injeção em fluxo (FIA)

Para a determinação de atrazina por FIA, as amostras foram preparadas da mesma forma descrita anteriormente para o método em batelada, exceto que a adição de NaOH e de AS foram realizadas por FIA. As concentrações finais de atrazina foram de 0,50 a 2,50 mg L⁻¹.

Para estabelecer as melhores condições analíticas foram conduzidos estudos variando a concentração dos reagentes, a vazão, o volume de amostragem e o volume injetado nas bobinas de reação. Diferentes configurações empregando FIA foram investigadas. Na Figura 16 é apresentado o sistema utilizado.

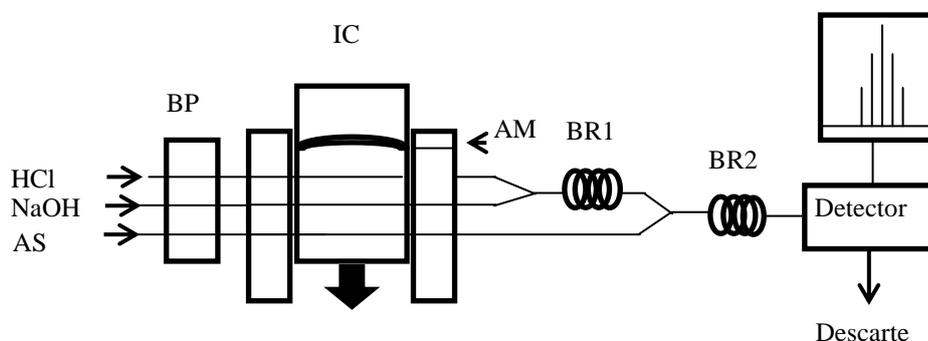


Figura 16. Diagrama empregado por FIA para a determinação do herbicida atrazina.

IC: injetor-comutador, BR1 e BR2: bobinas de reação (580 μ L), AM: amostra (540 μ L), BP: bomba peristáltica, HCl 0,14 mol L⁻¹, NaOH 1,00 mol L⁻¹, AS 0,060 mol L⁻¹, $\lambda = 445$ nm, vazão: 4,0 mL min⁻¹.

O sistema de detecção consistiu de um espectrofotômetro da marca FEMTO modelo 700 Plus, com uma cela de quartzo própria para trabalhar em fluxo da marca Hellma, com 10 mm de caminho ótico. Para a aquisição dos dados foi empregado o programa Femto FemWin670 1.2. Como sistema de propulsão foi empregada uma bomba peristáltica da marca Ismatec, modelo 78016-30 e tubulação de Tygon de 0,8 mm de diâmetro interno. Para a injeção das amostras foi utilizado um injetor-comutador em acrílico (CENA-USP,

Piracicaba-SP) e tubulação de PVC com diâmetro interno de 0,8 mm para obter as bobinas de reação, bem como para a condução das soluções. Conectores de acrílico, na forma de Y foram utilizados para as confluências necessárias no sistema.

4.4.3. Avaliação da recuperação de atrazina em amostras de extratos de solos

Para o preparo do extrato de solo, 2,0 g de amostra de solo seco previamente passado em peneira (2,0 mm) foram transferidos para tubos de centrífuga de 15 mL e adicionado 10,0 mL de solução de CaCl_2 $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida as suspensões foram agitadas por 24 horas a 70 rpm, em um agitador orbital de Kline, da marca Evlab modelo Standard EV07 E e centrifugadas por 15 minutos a 2500 rpm, em uma centrífuga Macro EV025 (Evlab).

Seis extratos foram preparados para cada amostra de solo. Após filtrar os sobrenadantes em papel de filtro (poros de $14 \mu\text{m}$), foi reservada uma alíquota para a prova em branco e com o restante foi preparada uma solução contendo atrazina em concentração de $0,75 \text{ mg L}^{-1}$. Estudos de recuperação foram realizados utilizando o método de adição de padrão, com adições de atrazina nas concentrações de 0,00; 0,25; 0,50; 0,75 e $1,00 \text{ mg L}^{-1}$. Adicionalmente, para os horizontes A de cada amostra de solo, foram preparadas soluções do extrato contendo atrazina na concentração $1,50 \text{ mg L}^{-1}$ e realizado o estudo de recuperação seguindo o mesmo procedimento.

4.4.4. Espécies interferentes

Foram estudadas as interferências de amônia ($50,0 \text{ mg L}^{-1}$), fenol ($200,0 \text{ mg L}^{-1}$), dos herbicidas glifosato, diuron, simazina, ametrina, prometrina, e do DEA e DIA (produtos de degradação da atrazina) nas concentrações 0,50 e $2,00 \text{ mg L}^{-1}$, os quais podem estar presentes em amostras de extratos de solos. Os interferentes não foram adicionados simultaneamente, sendo realizado um experimento para cada interferente, os quais foram adicionados em solução padrão de atrazina nas concentrações de 0,75 ou $1,50 \text{ mg L}^{-1}$. Para a determinação de atrazina foi utilizado o método de adição de padrão, com adições de 0,00; 0,25; 0,50; 0,75 e $1,00 \text{ mg L}^{-1}$.

4.5. Interação dos herbicidas atrazina e diuron com amostras de solos e suas frações de argila

4.5.1. Determinação dos herbicidas por cromatografia a líquido (LC)

Foi utilizado o sistema de cromatografia a líquido da marca Waters, equipado com: *i*) controlador Waters 600, bomba quaternária de duplo pistão recíproco (Waters 600E), *ii*) degaseificador (In-Line Degasser AF), *iii*) controlador de temperatura (TCM II), *iv*) amostrador automático (711 plus), *v*) detector UV-Vis (2998 PDA) com arranjo de fotodiodos. Para a aquisição dos dados foi empregado o software empower 2 pro.

As determinações por LC foram conduzidas utilizando o modo de eluição isocrática, com fase móvel constituída por água ultrapura e acetonitrila (Sigma - Aldrich, grau HPLC), sendo 50 % (v/v) de água e 50 % (v/v) de acetonitrila para a atrazina e 40 % (v/v) de água e 60 % (v/v) de acetonitrila para o diuron, vazão de 1,0 mL min⁻¹ e volume de injeção de 20,0 µL de amostra. Para a determinação de atrazina foi utilizada uma coluna cromatográfica ACE 5 C18 com dimensões de 100 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno e tamanho de partícula de 5 µm, e para a determinação do diuron foi empregada uma coluna Kromasil 100-5 C18 com dimensões de 250 mm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno e tamanho de partícula de 5 µm. Para todas as determinações em extratos de solos, as amostras foram filtradas em membrana de Teflon[®] com abertura de poro de 0,45 µm.

Para todos os estudos, foram preparadas soluções padrão de atrazina (Sigma-Aldrich, grau de pureza de 98,9%) e de diuron (Sigma-Aldrich, grau de pureza 98,0%), ambas em metanol na concentração de 1,00 g L⁻¹ e mantidas em congelador a -18 °C. Estas soluções foram utilizadas para o preparo de soluções intermediárias em meio de CaCl₂ 0,010 mol L⁻¹, nas concentrações de 5,00 e 30,0 mg L⁻¹, para a atrazina e diuron, respectivamente, as quais foram mantidas em geladeira a 4°C e utilizadas para o preparo das soluções nas concentrações desejadas, por diluição em CaCl₂ 0,010 mol L⁻¹.

4.5.2. Determinação de atrazina e de diuron em meio de extratos de solos

A determinação dos herbicidas em amostras de extratos de solos foi avaliada nas concentrações de 0,045, 0,70 e 4,00 mg L⁻¹ para a atrazina e de 0,050, 0,75, 4,00 mg L⁻¹ e 30,0 mg L⁻¹ para o diuron. Em tubos de centrífuga de vidro de 15 mL foram adicionados 1,0 g de amostra de solo e 5,00 mL de solução de CaCl₂ 0,010 mol L⁻¹. A suspensão foi

mantida sob agitação por 12 horas, seguida de centrifugação por 15 minutos a 2500 rpm e filtração do sobrenadante (extrato de solo). Foram retiradas alíquotas de 1,00 mL dos extratos de solos e adicionadas soluções dos respectivos herbicidas nas concentrações desejadas, considerando o efeito de diluição para a obtenção das concentrações finais já especificadas anteriormente. As concentrações dos herbicidas foram determinadas por LC. Esse procedimento foi realizado em triplicata.

Os extratos de solos foram preparados em solução de CaCl_2 para facilitar a floculação e conseqüentemente facilitar a filtração do sobrenadante.

4.5.3. Sorção e dessorção dos herbicidas em amostras de solos e em suas frações de argila

Para a atrazina foi realizado um estudo inicial do tempo de equilíbrio com as amostras de solo em meio aquoso. Em tubos de centrífuga de vidro de 15 mL foram adicionados 1,00 g de amostra e 5,00 mL de solução do herbicida (proporção 1:5) (OECD, 2000) nas concentrações de $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ e $5,00 \text{ mg L}^{-1}$, preparadas em CaCl_2 $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Os tempos de agitação foram de 1 h, 6 h, 12 h, 18 h e 24 h. Após agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 2500 rpm e o sobrenadante foi filtrado e reservado para a determinação da concentração remanescente de atrazina por LC. Para a prova em branco, em 1,00 g de amostra de solo foi adicionado 5,00 mL de CaCl_2 $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, seguido de agitação por 24 h.

Após determinar o melhor tempo de contato, com base nos estudos mencionados anteriormente para a atrazina e com base na literatura para o diuron, foram iniciados os estudos de sorção. Para as amostras de solos foi pesado 1,00 g e adicionado 5,00 mL de solução do herbicida em tubos de centrífuga de 15 mL e para as frações de argila (AN, argila_{H₂O₂}, argila_{desf}, argila_{OF}) foi pesada uma massa de 0,25 g de amostra e adicionado 1,25 mL de solução de herbicida, permanecendo a proporção 1:5. As concentrações das soluções dos herbicidas adicionadas foram de 0,050; 0,075; 0,100; 0,250; 0,500; 0,750; 1,00; 2,50; 3,50 e $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ para a atrazina e de 1,00; 2,50; 5,00; 7,50; 10,0; 12,5; 15,0; 20,0; 25,0 e $30,0 \text{ mg L}^{-1}$ para o diuron, ambas as soluções foram preparadas em CaCl_2 $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Após agitação por 12 h, sob proteção da luz, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 2500 rpm e filtradas.

O procedimento de dessorção foi realizado na seqüência do processo de sorção. Para tal, foram retiradas alíquotas conhecidas do sobrenadante após o processo de sorção. Para as amostras de solos foram retirados 4,00 mL e para as frações de argila 0,70 mL (alíquotas

máximas que foram possíveis retirar do sobrenadante). Os volumes das alíquotas retiradas, 4,00 e 0,70 mL foram repostos com solução de CaCl_2 0,010 mol L^{-1} e mantidos sob agitação por 24 h, seguidos do mesmo procedimento realizado para a sorção. O processo de dessorção não foi realizado para as concentrações baixas de atrazina (0,05; 0,075 e 0,100 mg L^{-1}), devido a concentração do sobrenadante após o processo de dessorção ficar abaixo ou muito próxima do LOQ. As concentrações dos herbicidas foram determinadas por LC. Todos os procedimentos foram realizados em triplicata para as amostras de solos e em duplicata para as frações de argila.

A concentração dos herbicidas foi determinada comparando com as curvas analíticas preparadas nas concentrações de 0,025 a 5,00 mg L^{-1} e de 0,025 a 30,0 mg L^{-1} , para a atrazina e diuron, respectivamente, em meio de CaCl_2 0,01 mol L^{-1} .

As amostras foram pesadas utilizando uma balança analítica - Bel modelo UMARK 250 A, com precisão de $\pm 0,1$ mg.

4.5.4. Parâmetros utilizados para avaliar os resultados provenientes dos processos de sorção e de dessorção.

Foram avaliados os ajustes pelas isotermas mais utilizadas para estudos de sorção com amostras de solos, a isoterma de Freundlich e a isoterma de Langmuir (PICCOLO *et al.*, 1996; VIEIRA *et al.*, 1999; VIVAN *et al.*, 2007), sendo os melhores resultados obtidos com a isoterma de Freundlich. Desta forma serão apresentados apenas os resultados obtidos com esta isoterma. A isoterma de Freundlich consiste de uma equação que relaciona a massa da substância sorvida em relação a massa da fase sólida e a concentração de equilíbrio em solução, de acordo com a equação 5.

$$\log Q_s = \log K_f + 1/n \log C_e. \quad (5).$$

Q_s é a razão entre a massa da substância sorvida e a massa da fase sólida sorvente em $\mu\text{g g}^{-1}$, C_e é a concentração em equilíbrio do sorvato em solução em $\mu\text{g mL}^{-1}$, K_f e $1/n$ são constantes ajustadas do modelo e se referem ao coeficiente linear e angular, respectivamente (WEBER *et al.*, 1992). Além das constantes de Freundlich, foram avaliados os coeficientes de partição (K_d), equação 6, e sua forma normalizada para o teor de carbono (K_{oc}), equação 7.

$$K_d = Q_s/C_e \quad (6).$$

$$K_{oc} = K_d/C \times 1000 \quad (7).$$

Q_s e C_e foram descritos anteriormente, C é o teor de carbono no sorvente em g kg^{-1} , K_d em mL g^{-1} e K_{oc} em mL g^{-1} . Para o cálculo do K_d , Q_s foi calculado a partir da equação 5, considerando C_e como $0,050 \text{ mg L}^{-1}$, que foi o primeiro ponto da isoterma, sendo que baixas concentrações são preferidas por simular melhor a aplicação de herbicidas no solo.

Para verificar as possíveis contribuições para o processo de sorção, foram estudadas as correlações de Pearson entre o valor de K_d e as características dos solos e a análise de componentes principais (PCA), executada no MATLAB (MathWorks, Natick, USA, versão 7.0.1) usando o programa “PLS Toolbox”, 3.0 versão Eigenvector Technologies, Manson, USA. Foram considerados o teor de carbono, a mineralogia, SSA, TPV, textura e o K_d . Também foi realizada a PCA com os espectros obtidos por DRIFT, utilizando o pré-processamento centrado na média (*mean-center*) com correção de espalhamento de luz (MSC).

O potencial de lixiviação foi calculado pelo parâmetro *ground water ubiquity score* (GUS), equação 8 (GUSTAFSON, 1989) e pelo índice *screening leachability index* (LIX), equação 9 (SPADOTTO, 2002).

$$\text{GUS} = \log t_{1/2} (4 - \log K_{oc}) \quad (8).$$

$$\text{LIX} = \exp(-k \times K_{oc}) \quad (9).$$

$t_{1/2}$ é o tempo de meia vida do herbicida no solo, em dias. k é a constante para a reação de primeira ordem do herbicida (dia^{-1}), equação 10.

$$k = \ln(2) / t_{1/2} \quad (10).$$

$\text{GUS} > 2,8$ indica que a amostra apresenta potencial de lixiviação para determinado herbicida, $1,8 < \text{GUS} < 2,8$ indica potencial intermediário para lixiviação e $\text{GUS} < 1,8$ indica que não há potencial para lixiviação. O índice LIX fornece uma faixa de 0 (potencial de lixiviação mínimo) a 1 (potencial de lixiviação máximo).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Determinação de atrazina por espectrofotometria

Embora as técnicas preferíveis para a quantificação de atrazina sejam GC e LC, primeiramente foi investigada a possibilidade de utilizar a técnica espectrofotométrica na região do visível (VIS), visto que na região do ultravioleta (UV) seria impraticável devido à interferência espectral. Alguns estudos fazendo uso da espectrofotometria (VIS) têm sido relatados (KESARI e GUPTA, 1998; SHAH, JAN e ARA, 2008; TAMRAKAR *et al.* 2009; SHAH *et al.*, 2012), contudo não acoplado ao sistema de análise por injeção em fluxo (FIA). Dessa forma, surgiu o interesse em investigar e adaptar os protocolos existentes na literatura ao sistema FIA (RUZICKA e HANSEN, 1988; KARLBERG e PACEY, 1989).

Inicialmente foram realizados alguns experimentos em batelada com os reagentes PAAF e AS visando a determinação das melhores condições analíticas para posteriormente iniciar os estudos por FIA, com base na literatura previamente mencionada. O λ de máxima absorção após a reação química foi de 445 nm para ambos os reagentes. Na literatura são encontrados valores de λ max de 466 nm (ZHANG e PAN, 2011) e 470 nm (KESARI e GUPTA, 1998) para a PAAF ou 450 nm (SHAH, JAN e ARA, 2008) e 460 nm, (TAMRAKAR *et al.* 2009) para o AS. Apesar das diferenças mencionadas, foi adotado o λ max de 445 nm que foi obtido e confirmado nas condições experimentais, para os demais estudos espectrofotométricos.

Em seguida, foi efetuado um estudo para avaliar as melhores condições de pH do meio reacional, com base nos valores relatados na literatura. Na Figura 17 são apresentados os resultados da influência do pH no sinal de absorbância pelo uso dos reagentes PAAF e AS, usualmente empregados na literatura (KESARI e GUPTA, 1998; SHAH, JAN e ARA, 2008; TAMRAKAR *et al.* 2009; SHAH *et al.*, 2012).

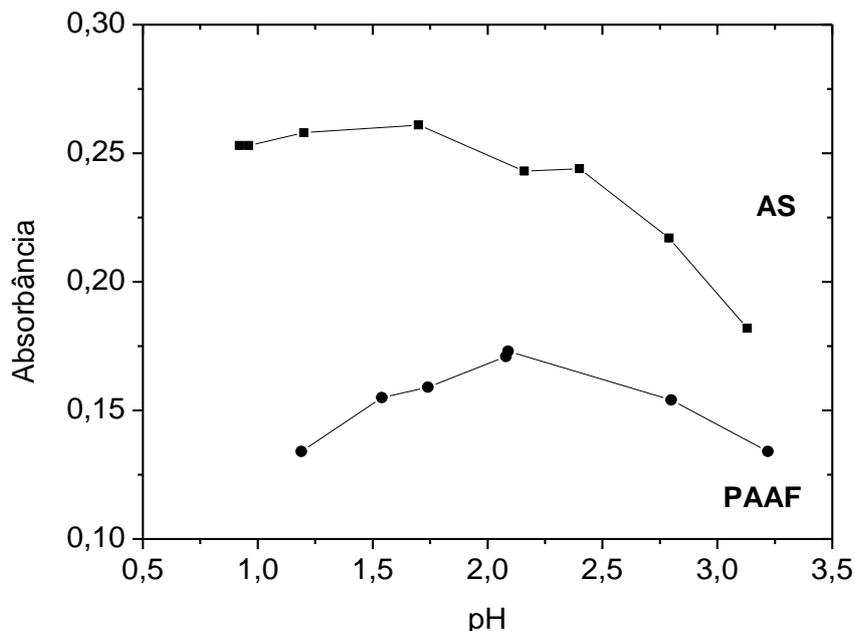


Figura 17. Influência do pH no sinal de absorbância para a determinação de atrazina por espectrofotometria (VIS). Concentração de atrazina $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, concentração de piridina $0,13 \text{ mol L}^{-1}$, concentração de PAAF $0,015 \text{ mol L}^{-1}$, concentração de AS $0,020 \text{ mol L}^{-1}$.

O sinal de absorbância da prova em branco foi de $0,013 \pm 0,002$ para o AS e de $0,090 \pm 0,008$ para a PAAF. Como observado na Figura 17, foram obtidos valores máximos de absorção de 0,26 com o AS, frente a 0,17 com a PAAF. Além desse aspecto, o AS apresentou uma maior região com sinal de absorbância praticamente constante na faixa de pH entre 0,90 e 1,70, o que é vantajoso devido a melhor robustez. Melhores sinais de absorbância com valores similares de pH foram obtidos por Shah, Jan e Ara (2008) e Tamrakar *et al.* (2009). Outra vantagem observada ao utilizar o AS, foi o sinal de absorbância da prova em branco ter sido desprezível, valor de 0,013. Dessa forma foi adotado o AS para os estudos posteriores com FIA.

Outro parâmetro avaliado antes de iniciar os estudos por FIA foi o tempo de aquecimento necessário para ocorrer a reação entre a piridina e a atrazina, produzindo o haleto de piridínio quaternário (KESARI e GUPTA, 1998). O tempo de aquecimento tem um papel importante no processo, por ser desejável que a reação seja cineticamente favorável para utilizar o sistema FIA. Na Figura 18 é apresentada a influência do tempo de aquecimento.

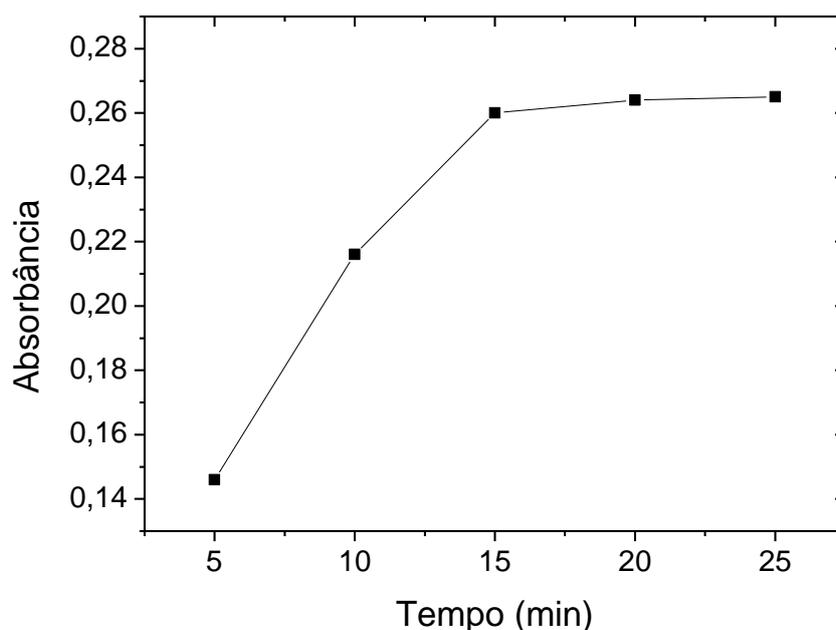


Figura 18. Tempo de aquecimento. Concentração de atrazina $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, $n = 2$

Valores relativamente baixos de absorbância foram observados em tempos inferiores a 5 minutos, e um aumento de cerca de 80 % do sinal foi obtido após 15 minutos de aquecimento (Figura 18). Desta forma foi escolhido um tempo de 15 minutos para este procedimento e assim, não foi possível realizar esta etapa em condições de fluxo.

5.2. Sistema de análise por injeção em fluxo

Foi proposto um método espectrofotométrico acoplado ao sistema de análise por injeção em fluxo para a determinação de atrazina em amostras de extratos de solos, com base nas reações químicas apresentadas na Figura 15 (KESARI e GUPTA, 1998; SHAH, JAN e ARA, 2008; SHAH *et al.*, 2012; TIWARI *et al.*, 2012) e nos resultados apresentados no item 5.1. O diagrama do sistema empregado foi apresentado na Figura 16. A primeira etapa da reação (etapa A, Figura 15) foi conduzida em batelada, pois conforme constatado, o tempo de reação necessário seria de 15 min (Figura 18), inviável para operar por FIA. Após esta primeira etapa da reação, a amostra foi injetada no sistema FIA, confluindo primeiramente com o NaOH e posteriormente com o AS.

5.2.1. Condições analíticas

Foram conduzidos estudos para determinar as melhores condições analíticas, utilizando padrões de atrazina. Para a solução transportadora, inicialmente foi empregada água ultrapura como solução transportadora (ST), entretanto resultou em pronunciado efeito Schlieren, que ocorre devido às diferenças existentes entre a composição da ST e das amostras. Esta diferença resulta na modificação do índice de refração na injeção da amostra na linha da ST, e pode ser minimizada utilizando a máxima similaridade possível na composição da ST e da amostra (RUZICKA e HANSEN, 1988; KARLBERG e PACEY, 1989). O Efeito Schlieren pode diminuir a correta aquisição dos sinais analíticos, o que prejudica o método no que diz respeito à exatidão, precisão e linearidade, consequentemente dificulta a quantificação do herbicida. O HCl foi investigado como ST, nas concentrações entre 0,050 e 0,250 mol L⁻¹, sendo obtidos melhores resultados com HCl 0,014 mol L⁻¹. O AS foi avaliado nas concentrações entre 0,015 e 0,060 mol L⁻¹, sendo observado pequeno incremento no sinal de absorvância ao empregar a concentração de 0,060 mol L⁻¹. Concentrações mais elevadas não foram investigadas devido a problemas relacionados com a solubilidade do AS e, assim, 0,060 mol L⁻¹ foi utilizado. Em relação a concentração da solução de piridina, foi observado que ao aumentar sua concentração, ocorria aumento do sinal de absorvância da prova em branco, e assim, a concentração de 0,35 mol L⁻¹ foi considerada como a melhor condição analítica. Na Figura 19 é apresentada a influência do volume das bobinas de reação.

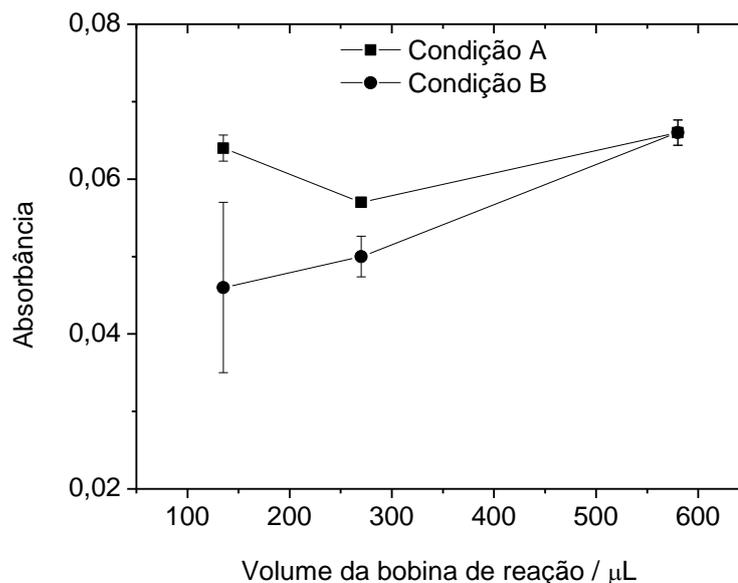


Figura 19. Influência do volume das bobinas de reação (BR1 e BR2) para a determinação de atrazina por FIA. Para a condição A, BR1 foi fixada em 580 μL e para a condição B, BR2 foi fixada em 580 μL . Concentração de atrazina 1,00 mg L^{-1} , HCl 0,14 mol L^{-1} como solução transportadora, AS 0,060 mol L^{-1} , $\lambda = 445 \text{ nm}$, alça de amostragem de 400 μL , NaOH 1,00 mol L^{-1} , vazão de 4,0 mL min^{-1} , $n = 3$.

A utilização de bobinas de reação e de baixas vazões propicia um maior tempo para o desenvolvimento da reação química (KARLBERG e PACEY, 1989), e, conseqüentemente, foi obtida uma cor mais intensa nestas condições. Inicialmente foi utilizada apenas a BR1, mas praticamente não foram observados sinais de absorbância. Dessa forma a BR2 (Figura 16) foi incluída na configuração FIA, proporcionando uma mistura apropriada com a solução de AS, sugerindo a necessidade de um tempo maior para a ocorrência da reação química. Para a condição A, a BR1 foi fixada em 580 μL e BR2 em 135, 270 e 580 μL , e para a condição B, a BR2 foi fixada em 580 μL e a BR1 em 135, 270 e 580 μL . A melhor resposta foi observada para o volume de 580 μL para ambas as bobinas de reação. Esta condição proporcionou a melhor estabilidade dos sinais e, conseqüentemente, uma repetibilidade adequada; e, assim, foi utilizada para os estudos seguintes, conforme a configuração mostrada na Figura 16.

Em seguida, a influência da vazão total do sistema foi avaliada, sendo os resultados mostrados na Figura 20.

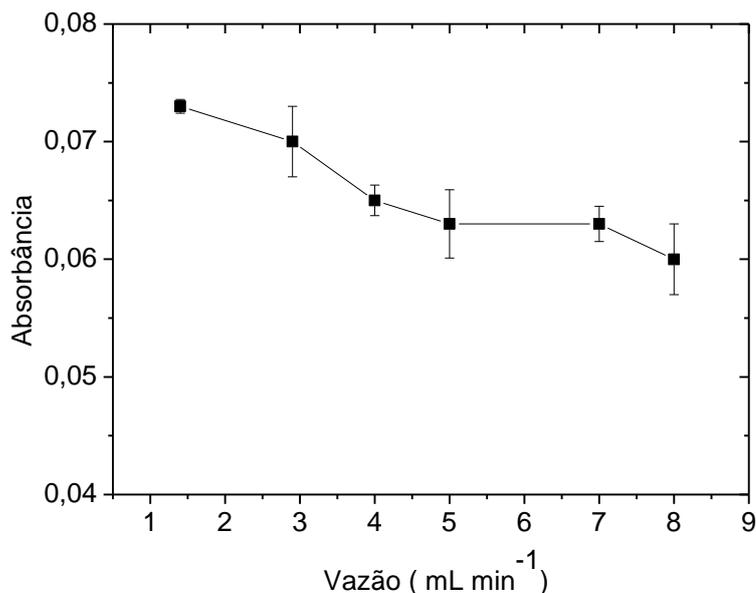


Figura 20. Influência da vazão para a determinação de atrazina por FIA. Concentração de atrazina $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, HCl $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ como solução transportadora, AS $0,060 \text{ mol L}^{-1}$, $\lambda = 445 \text{ nm}$, alça de amostragem de $400 \mu\text{L}$, NaOH $1,00 \text{ mol L}^{-1}$. BR1 e BR2 de $580 \mu\text{L}$, $n = 3$.

Como pode ser observado na Figura 20, o decréscimo da vazão resultou em aumento do sinal analítico, o que já era esperado, visto que na literatura é recomendado esperar cinco minutos para o desenvolvimento de cor, após a adição do AS (KESARI e GUPTA, 1998; ZHANG e PAN, 2011). No entanto, vazões muito baixas resultam em baixa frequência analítica. Apesar de vazões maiores propiciarem maior frequência analítica e a diferença do sinal de absorbância ter sido pequena para vazões superiores a $4,0 \text{ mL min}^{-1}$, o sistema ficava muito instável e susceptível à formação de bolhas, e assim para os estudos posteriores foi mantida a vazão de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$.

Foi estudada a influência da concentração de NaOH no processo, sendo os resultados apresentados na Figura 21.

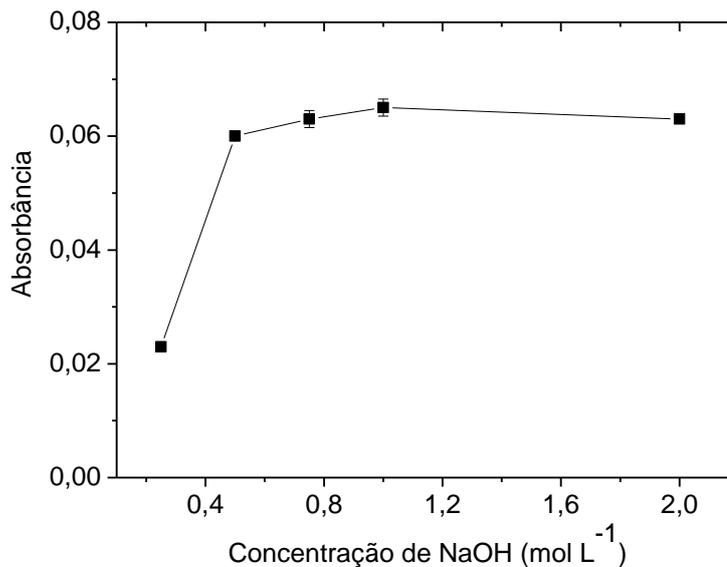


Figura 21. Influência da concentração de NaOH para a determinação de atrazina por FIA. Concentração de atrazina 1,00 mg L⁻¹, HCl 0,14 mol L⁻¹ como solução transportadora, AS 0,060 mol L⁻¹, $\lambda = 445$ nm, alça de amostragem de 400 μ L, vazão de 4,0 mL min⁻¹, BR1 e BR2 de 580 μ L, $n = 3$.

Devido aos possíveis problemas com a cela de quartzo decorrentes de pH elevados, o sistema FIA foi inicialmente testado com NaOH, utilizando alça de amostragem, no entanto os resultados foram insatisfatórios. Isso provavelmente pode ser atribuído à dispersão e à dificuldade na obtenção da concentração de NaOH necessária para ocorrer a reação. Assim, a solução de NaOH foi mantida no sistema sob condições de fluxo contínuo. A confluência com o HCl e AS propiciou valor de pH inferior a 1,5 nos resíduos, o que impede qualquer dano à cela de quartzo.

Conforme constatado na Figura 21, o sinal analítico aumentou com o aumento da concentração de NaOH até 0,75 mol L⁻¹. Após esta concentração, os sinais de absorbância foram praticamente constantes até 2,00 mol L⁻¹. Estas concentrações elevadas de NaOH são necessárias para a ocorrência da reação química. A presença de OH⁻ propicia o desenvolvimento do grupo carbinol e a formação do dialdeído glutacônico para a reação subsequente com o AS (SHAH, JAN e ARA, 2008; TAMRAKAR *et al.*, 2009). Com base nos resultados, a concentração de NaOH de 1,00 mol L⁻¹ foi utilizada para os estudos posteriores.

O último parâmetro investigado foi o volume de amostra, cujos resultados são apresentados na Figura 22.

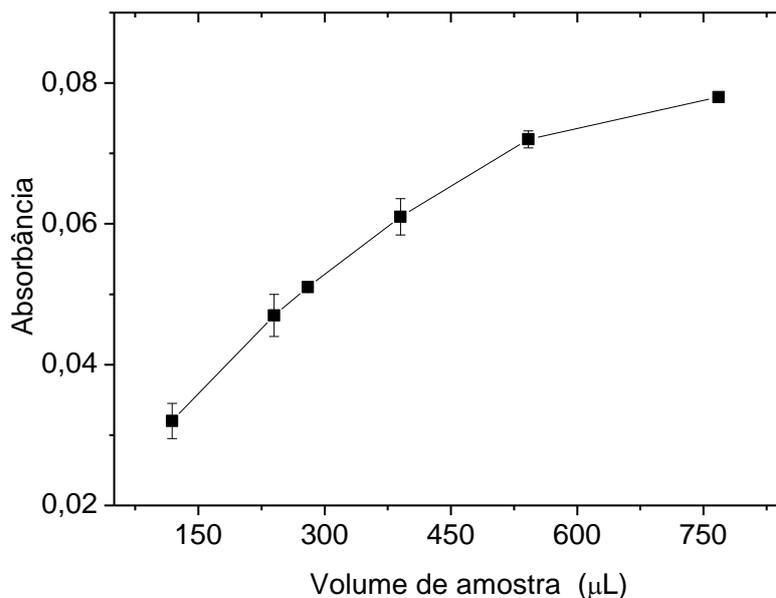


Figura 22. Influência do volume da alça de amostragem para a determinação de atrazina por FIA. Concentração de atrazina $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, HCl $0,14 \text{ mol L}^{-1}$ como solução transportadora, AS $0,060 \text{ mol L}^{-1}$, $\lambda = 445 \text{ nm}$, vazão de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$, NaOH $1,00 \text{ mol L}^{-1}$. BR1 e BR2 de $580 \text{ }\mu\text{L}$, $n = 3$.

A Figura 22 mostra que o aumento do volume da amostra resulta em um aumento do sinal analítico. Apesar disso, maiores volumes de amostra não foram investigados, em virtude de propiciarem menores frequências analíticas. O volume de amostra próximo de $770 \text{ }\mu\text{L}$ mostrou um sinal de absorbância de apenas 0,006 unidades a mais em comparação com o volume de $540 \text{ }\mu\text{L}$. Dessa forma, o volume de $540 \text{ }\mu\text{L}$ foi adotado para os próximos estudos.

Finalmente, as melhores condições para a determinação de atrazina usando o método FIA foram: $\lambda = 445 \text{ nm}$; pH entre 0,86 e 1,70; HCl $0,140 \text{ mol L}^{-1}$ como solução transportadora; solução de AS $0,060 \text{ mol L}^{-1}$; solução de piridina de $0,35 \text{ mol L}^{-1}$; solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; duas bobinas de reação (BR1 e BR2) de $580 \text{ }\mu\text{L}$; vazão de $4,0 \text{ mL}$; e volume de amostragem de $540 \text{ }\mu\text{L}$. Nestas condições, o método apresentou frequência analítica de 21 análises h^{-1} .

5.2.2. Parâmetros analíticos

Nas condições especificadas anteriormente, foi obtida uma faixa linear de 0,50 a $2,50 \text{ mg L}^{-1}$, com coeficiente de determinação satisfatório ($r^2 = 0,9956$), limite de detecção

(LOD) de $0,15 \text{ mg L}^{-1}$, calculado por $3s/S$, limite de quantificação (LOQ) de $0,45 \text{ mg L}^{-1}$, calculado por $10s/S$ (s e S são a estimativa do desvio padrão da prova em branco e o coeficiente angular, respectivamente) e desvio padrão relativo (RSD) máximo de 13 % para a concentração de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ de atrazina. Com base nos valores médios, a curva analítica foi descrita pela equação: $A = 0,0624c_{AT} + 0,0010$, em que A indica a absorbância e c_{AT} a concentração de atrazina (mg L^{-1}).

O método proposto é uma alternativa de baixo custo automatizado que pode ser utilizado quando a concentração de atrazina é mais elevada do que $0,50 \text{ mg L}^{-1}$.

5.2.3. Determinação de atrazina em amostras de extratos de solos

O método proposto foi utilizado para avaliar a recuperação do herbicida em extratos de solos, provenientes de dois horizontes com características diferentes (a caracterização das respectivas amostras é apresentada no item 5.3). A atrazina foi adicionada no extrato de solo, com o objetivo de avaliar o método FIA, e não para investigar métodos de extração de atrazina em amostras de solos.

Apesar das características atraentes verificadas para o método FIA, foi observada uma diferença considerável entre a inclinação das curvas analíticas, preparadas em água e em extratos de solos, obtidos a partir das seis amostras de solos (apresentadas no item 4.1), como pode ser observado na Figura 23.

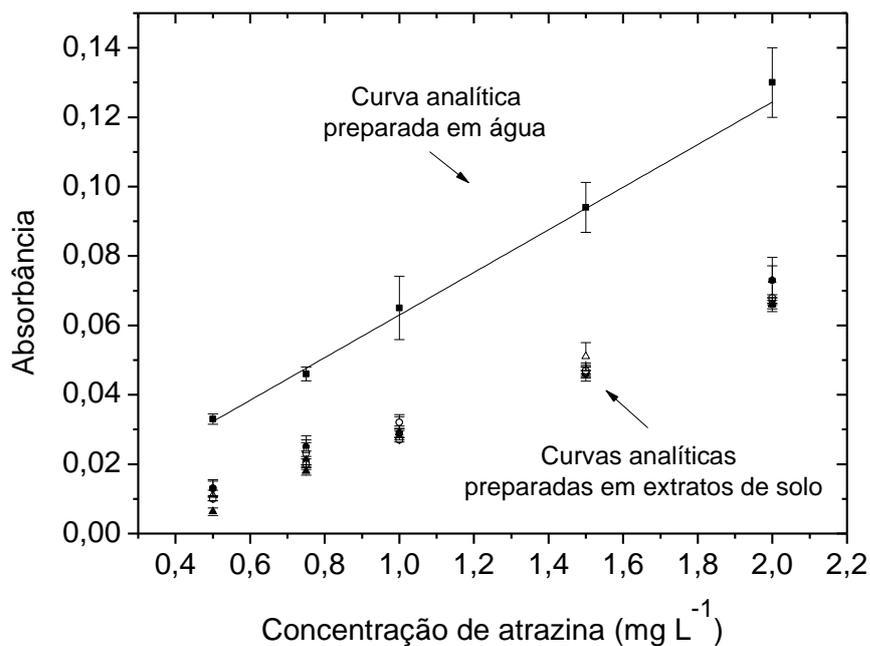


Figura 23. Comparação entre a curva analítica preparada em meio aquoso e as curvas analíticas preparadas em meio de extratos de solo. Uma curva analítica para cada um dos seis extratos de solo. $n = 3$.

As curvas analíticas preparadas em meio de extratos de solos ficaram sobrepostas, como observado na Figura 23, o que sugere que a determinação de atrazina nos extratos de solos seria pouco influenciada pela composição dos solos. No entanto, a curva analítica preparada em meio aquoso apresentou maior inclinação, em comparação com as curvas analíticas preparadas em meio de extratos de solo. Desta forma, os valores de recuperações obtidos por calibração externa, utilizando a curva preparada em água, não foram satisfatórios, sendo obtidos valores para os horizontes A entre 51 e 68 % (Latosolo), 33 e 51 % (Chernossolo) e 42 e 56 % (Nitossolo) e para os horizontes B, entre 39 e 50 % (Latosolo), 44 e 56 % (Chernossolo) e 45 e 52 % (Nitossolo).

Com o objetivo de melhorar as recuperações obtidas, foi avaliado o método de adição de padrão. Os resultados das determinações em triplicatas são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Recuperação de atrazina em extratos de solos pelo método FIA.

Solos	Recuperação (%)			
	$c_{AT}^a = 0,75 \text{ mg L}^{-1}$	$c_{AT}^a = 1,50 \text{ mg L}^{-1}$	RSD (%)	r^2
Latossolo - HA	83 ± 13	86 ± 12	16	0,9388
Latossolo - HB	91 ± 9	NR ^b	10	0,9957
Chernossolo - HA	80 ± 11	79 ± 10	14	0,9953
Chernossolo - HB	100 ± 2	NR ^b	2	0,9906
Nitossolo - HA	89 ± 7	92 ± 4	8	0,9807
Nitossolo - HB	89 ± 15	NR ^b	17	0,9890

^a c_{AT} : concentração de atrazina ; ^bNR: não realizado, r^2 e RSD para $c_{AT} = 0,75 \text{ mg L}^{-1}$. $n = 3$.

De acordo com a Tabela 2, empregando o procedimento de adição de padrão, foram obtidos resultados satisfatórios, com valores de recuperações entre 80 e 100 % para a concentração de $0,75 \text{ mg L}^{-1}$. Estes resultados podem ser considerados adequados em termos de exatidão para matrizes complexas como amostras de solo. Apesar disso, a tendência de recuperação inferior foi observada para o horizonte A, e uma segunda série de estudos foi realizada com a concentração de atrazina de $1,50 \text{ mg L}^{-1}$. O valor máximo de RSD verificado foi próximo a 17 % (Nitossolo - horizonte B), o que pode ser considerado satisfatório, no que diz respeito à precisão. De acordo com estes resultados, pode-se considerar que o método FIA com detecção espectrofotométrica por adição de padrão foi apropriado para determinar atrazina em solos com características similares àquelas dos solos do presente estudo.

Na literatura foram relatadas recuperações de atrazina em matrizes de solos usando métodos espectrofotométricos não acoplados a FIA de 96,9-98,6% (KESARI e GUPTA, 1998), 98,66-99,25% (TAMRAKAR *et al.*, 2009) e 97,25-99,50% (TIWARI *et al.*, 2013), no entanto nestes trabalhos foram utilizados métodos de extração rápidos com metanol (KESARI e GUPTA, 1998), etanol (SHAH, JAN e ARA, 2005) ou com propanol (TIWARI *et al.*, 2013) e, provavelmente, um nível menor de interferências devido à matriz seria esperado para os extratos. Cabe salientar que no presente estudo os extratos obtidos foram aquosos, porém o tempo de contato para obter os mesmos foi de 24 h, portanto, um maior nível de interferência é esperado, e provavelmente por isso o processo de adição de padrão tenha proporcionando resultados mais satisfatórios. Os solventes utilizados pelos autores citados anteriormente não poderiam ser utilizados no presente trabalho, pois o intuito era empregar o método proposto em estudos de sorção, para determinar a atrazina

não sorvida pelo solo, ou dessorvida em meio aquoso, e não de efetuar uma extração exaustiva de atrazina dos solos.

5.2.4. Determinação de atrazina na presença de espécies interferentes

O estudo de recuperação de atrazina na presença de outros herbicidas e de algumas espécies químicas foi realizado pelo método de adição de padrão, em triplicata. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Influência de algumas espécies interferentes na determinação de atrazina pelo método FIA.

Espécies interferentes	Recuperação (%)	
	$c_{AT} = 0,75 \text{ mg L}^{-1}$ ^a $c_{EI} = 2,00 \text{ mg L}^{-1}$ ^b	$c_{AT} = 1,50 \text{ mg L}^{-1}$ ^a $c_{EI} = 0,50 \text{ mg L}^{-1}$ ^b
Ametrina	85 ± 14	76 ± 7
DEA	365 ± 19	117 ± 20
DIA	400 ± 98	121 ± 11
Diuron	80 ± 8	70 ± 3
Prometrina	66 ± 6	63 ± 3
Simazina	233 ± 10	124 ± 20
Glifosato	65 ± 7	74 ± 6
Amônia (50 mg L ⁻¹)	90 ± 15	63 ± 2
Fenol (200 mg L ⁻¹)	103 ± 5	78 ± 8

^a c_{AT} : concentração de atrazina; ^b c_{EI} : concentração de espécies interferentes, $n = 3$.

Um baixo nível de interferência foi observado na presença de amônia e de fenol na concentração de 0,75 mg L⁻¹, no entanto para a concentração de 1,50 mg L⁻¹ foi observada uma interferência mais elevada. Interferências da amônia e do fenol não foram relatadas na literatura, porém foi empregado PAAF como reagente ao invés de AS (KESARI e GUPTA, 1998). Foi observada uma interferência do diuron e do glifosato, sendo obtidas recuperações da atrazina entre 65 e 80 %. Com as triazinas (simazina e os produtos de degradação, DIA e DEA), foram observadas interferências mais elevadas, principalmente na concentração de 2,00 mg L⁻¹, o que é indício de que estes compostos reagem com a piridina em meio ácido sob aquecimento de forma semelhante a atrazina. Portanto, se a simazina tiver sido utilizada como herbicida, ou se atrazina tiver sido parcialmente metabolizada formando DIA e DEA, a determinação de atrazina pelo método proposto iria superestimar a concentração de atrazina. Ao contrário, a presença de outras triazinas (prometrina e ametrina) propiciou recuperações baixas de atrazina, entre 63 e 85 %. A ametrina não reage com piridina em meio ácido, a qual requer condições alcalinas para que

a reação ocorra (SHAH *et al.*, 2012), este aspecto poderia explicar os resultados para a ametrina e talvez para a prometrina. Outras espécies comuns presentes em solos não foram avaliadas no presente trabalho, mas foram previamente investigadas por outros autores (KESARI e GUPTA, 1998; TAMRAKAR *et al.*, 2009) e de acordo com a literatura é esperado um baixo nível de interferência para o método na presença de vários compostos (KESARI e GUPTA, 1998; TAMRAKAR *et al.*, 2009; TIWARI *et al.*, 2013). Para o desenvolvimento de cor os autores utilizaram PAAF (KESARI e GUPTA, 1998), 4-aminoacetanilida (TIWARI *et al.*, 2013) e AS (TAMRAKAR *et al.*, 2009).

Apesar dos resultados obtidos terem sido satisfatórios, o método não foi utilizado para os estudos posteriores de sorção, por ter apresentado um valor de LOQ relativamente elevado para o escopo do presente estudo. Além disso, devido ao grande número de amostras em estudo, a realização de todas as etapas do método seria muito morosa, e nesse sentido foi adotada a técnica de LC para os estudos posteriores de sorção e dessorção.

5.3. Obtenção e caracterização das amostras de solos e das frações de argila

Algumas das características dos solos foram determinadas por Hanke *et al.* (2015), e com o intuito de fornecer mais informações sobre os solos investigados, esses resultados são mostrados a seguir. Nas Tabelas 4, 5 e 6 são apresentadas, respectivamente, as características físicas e químicas, a mineralogia e os teores dos óxidos de ferro (goethita e hematita) da fração argila.

Tabela 4. Características físicas e químicas dos solos.

Solos	Horizonte	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	TOC ^a (g kg ⁻¹)	Ca ²⁺ cmol dm ⁻³	Mg ²⁺ cmol dm ⁻³	K ⁺ cmol dm ⁻³	CTC ^b cmol dm ⁻³
Latossolo	A	70,4	23,6	6,0	21,6	3,2	1,30	0,30	4,8
	B	83,1	12,2	4,7	8,2	1,1	0,30	0,11	1,5
Chernossolo	A	43,9	43,4	12,6	34,3	18,9	6,7	1,41	27,1
	B	65,5	22,8	11,7	13,4	13,4	4,9	0,96	19,2
Nitossolo	A	56,1	39,2	4,7	31,0	5,9	1,6	0,60	8,2
	B	67,4	28,4	4,2	16,3	9,8	2,3	0,61	12,7

^aTOC – Carbono orgânico total.; ^b Capacidade de troca catiônica: relação entre a quantidade de cátions sorvidos reversivelmente e a massa mineral (McBride, 1994). **Fonte:** Hanke *et al.* (2015).

Tabela 5. Principais minerais constituintes da fração argila.

Amostras	Quartzo	Mica	Caulinita	Hematita	Goethita	Gibbsita	Clorita	Esmectita
Latossolo – HA	X		X	X		X		
Latossolo – HB	X		X	X		X		
Chernossolo – HA	X	X	X	X	X		X	X
Chernossolo – HB	X	X	X	X	X		X	X
Nitossolo – HA	X		X	X	X	X		
Nitossolo – HB	X		X	X	X	X		

Fonte: Hanke *et al.* (2015) (caracterização por difração de raio X (XRD)).

Tabela 6. Teor de hematita e goethita na fração argila.

Amostras	Hematita (g kg ⁻¹)	Goethita (g kg ⁻¹)
Latossolo – HA	199,0	ND ^a
Latossolo – HB	231,1	ND ^a
Chernossolo – HA	54,9	21,9
Chernossolo – HB	98,8	12,6
Nitossolo – HA	77,2	18,5
Nitossolo - HB	111,6	16,8

Fonte: Adaptado de Hanke *et al.* (2015). ^a ND: Não detectado.

A importância da matéria orgânica e da fração argila para o processo de sorção da atrazina é amplamente relatada na literatura (GOMES *et al.*, 2002; ARANTES *et al.*, 2006; WANG e KELLER, 2009; DICK *et al.*, 2010; SUN *et al.*, 2010; MUDHOO e GARG, 2011; PRADO *et al.*, 2014). Na Tabela 4 foram apresentados os teores de carbono orgânico no solo e na Tabela 7 constam os teores de carbono orgânico nas frações de argila.

Tabela 7. Teor de carbono orgânico nas frações de argila.

Solos	TOC (g kg ⁻¹)			
	AN	argila _{H2O2}	argila _{desf}	argila _{OF}
Latossolo – HA	18,5	4,80	NR	2,40
Latossolo – HB	10,0	3,10	3,10	4,50
Chernossolo – HA	35,7	29,3	7,50	16,7
Chernossolo – HB	15,6	5,50	5,90	2,60
Nitossolo – HA	27,2	9,10	5,20	2,50
Nitossolo - HB	14,7	3,60	3,70	2,10

NR: determinação não realizada.

O tratamento com H₂O₂ propiciou remoção de aproximadamente 20 % (Chernossolo - HA) a 75 % (Nitossolo – HB) do carbono orgânico. A possível explicação para a baixa remoção do carbono orgânico é a presença de microestruturas nas amostras de solos, nas quais o carbono orgânico poderia ficar aprisionado, como observado por Mayer *et al.* (2004), e assim ser protegido do ataque químico pelo H₂O₂.

Considerando a massa inicial da fração argila_{H₂O₂} utilizada para a obtenção das frações argila_{OF} e argila_{desf}, o rendimento obtido para cada fração foi de aproximadamente 30 e 70 %, respectivamente.

Os tratamentos posteriores com DCB (argila_{desf}) e com NaOH (argila_{OF}) propiciaram maior remoção do carbono orgânico para a maioria das amostras, sendo removido até 80 % (argila_{desf}) e até 90 % (argila_{OF}) do carbono, para as amostras Chernossolo – HA e Nitossolo – HA, respectivamente. Dick *et al.* (2010) também observaram aumento da remoção do carbono orgânico após o tratamento DCB, para os autores, provavelmente ocorra o rompimento de microagregados, expondo os compostos orgânicos que estavam anteriormente protegidos ao ataque com H₂O₂ nas amostras não desferrificadas.

Na Tabela 8 são apresentados os teores de caulinita e de gibbsita nas frações argila_{H₂O₂} e argila_{desf}.

Tabela 8. Teor de caulinita e de gibbsita nas frações de argila_{H₂O₂} e de argila_{desf}, determinados por TGA.

Solos	Frações	Caulinita (g kg ⁻¹)	Gibbsita (g kg ⁻¹)
Latossolo - HA	argila _{H₂O₂}	53,6	17,1
	argila _{desf}	72,4	23,1
Latossolo - HB	argila _{H₂O₂}	54,6	17,9
	argila _{desf}	73,8	24,2
Chernossolo - HA	argila _{H₂O₂}	44,4	ND ^a
	argila _{desf}	59,1	ND ^a
Chernossolo - HB	argila _{H₂O₂}	46,4	ND ^a
	argila _{desf}	67,2	ND ^a
Nitossolo - HA	argila _{H₂O₂}	58,1	5,00
	argila _{desf}	79,5	6,85
Nitossolo - HB	argila _{H₂O₂}	56,4	5,30
	argila _{desf}	74,3	6,93

^a ND: Não detectado.

Como observado na Tabela 8, os teores dos minerais caulinita e gibbsita, para os horizontes A e B de uma mesma amostra, foram praticamente os mesmos. Ao comparar as diferentes amostras, são observados: *i*) maior teor de gibbsita para o Latossolo, *ii*) menor teor de caulinita e ausência de gibbsita para o Chernossolo. A interação entre triazinas e estes minerais pode ocorrer pela combinação de ligação hidrofóbica (entre o grupo alquil hidrofóbico e a superfície) e ligação polar (entre a parte polar da triazina e a água) (LAIRD e KOSKINEN, 2011).

5.3.1. Área Superficial Específica

Nas Figuras 24 a 28 são apresentadas as isotermas de adsorção e de dessorção de N_2 para as amostras de solos e para as suas frações de argila.

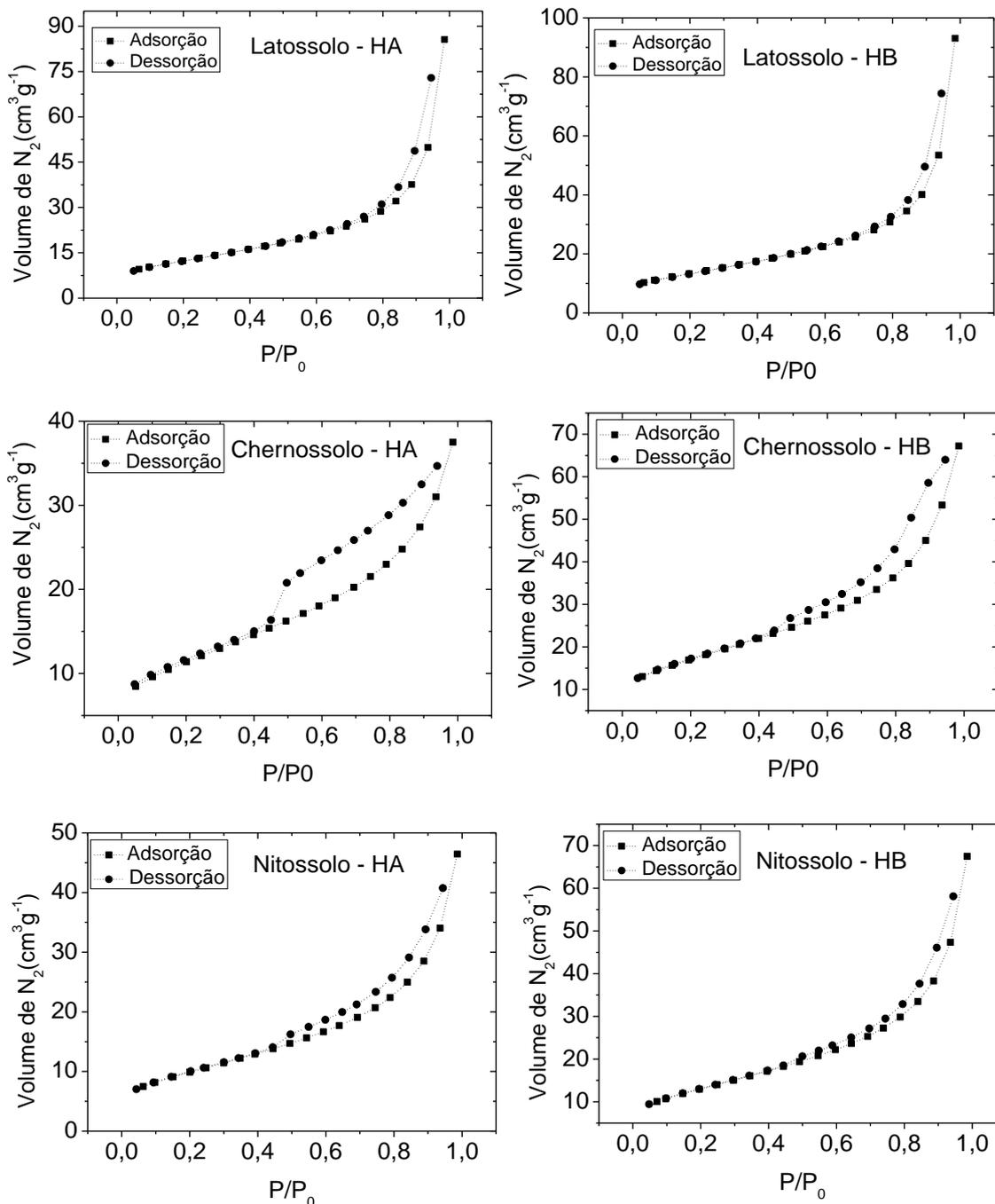


Figura 24. Isotermas de adsorção e de dessorção de N_2 para amostras de solos. P/P₀: pressão relativa, P é a pressão parcial de equilíbrio e P₀ a pressão de saturação.

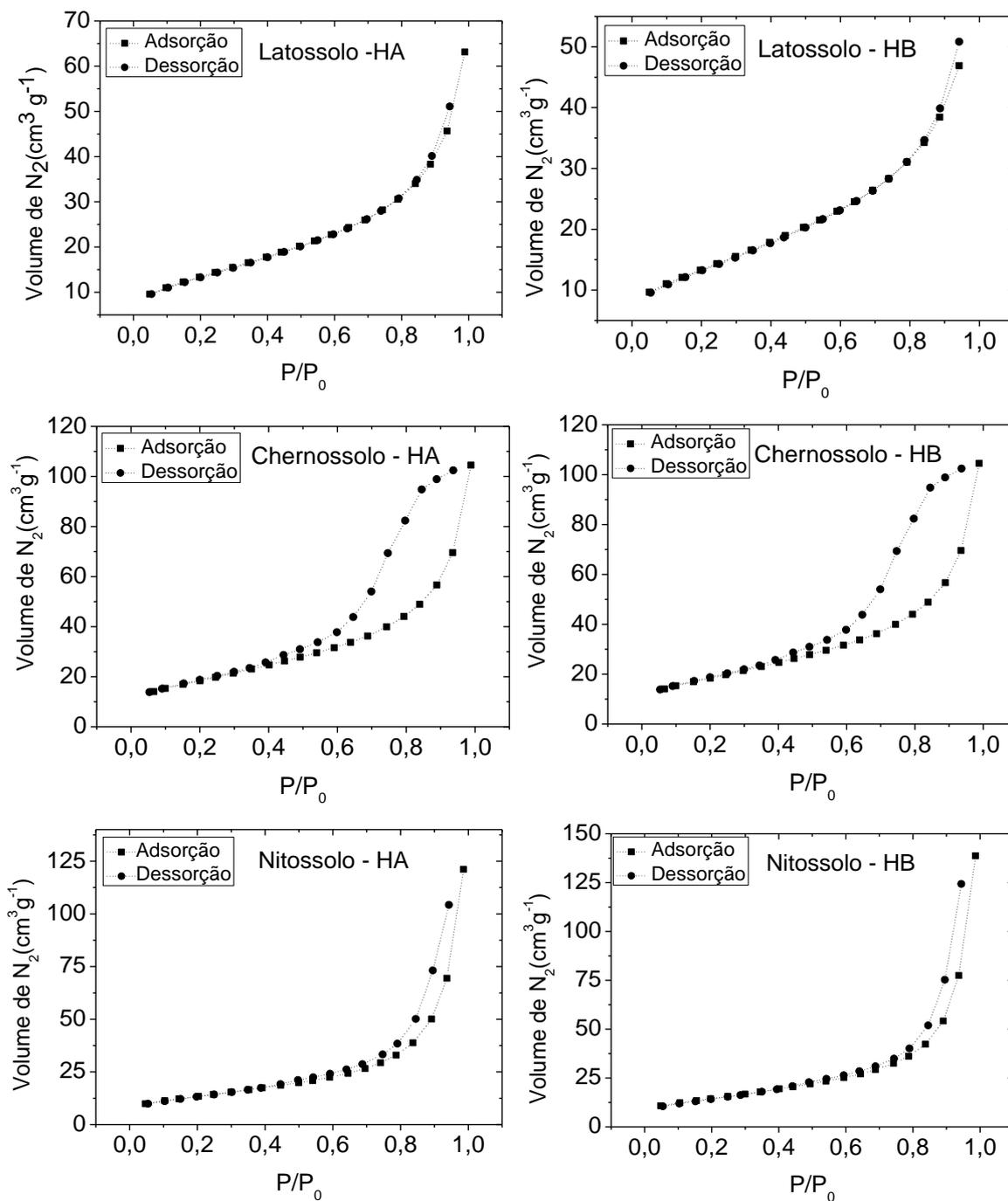


Figura 25. Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 para as frações de AN. P/P_0 : pressão relativa, P é a pressão parcial de equilíbrio e P_0 a pressão de saturação.

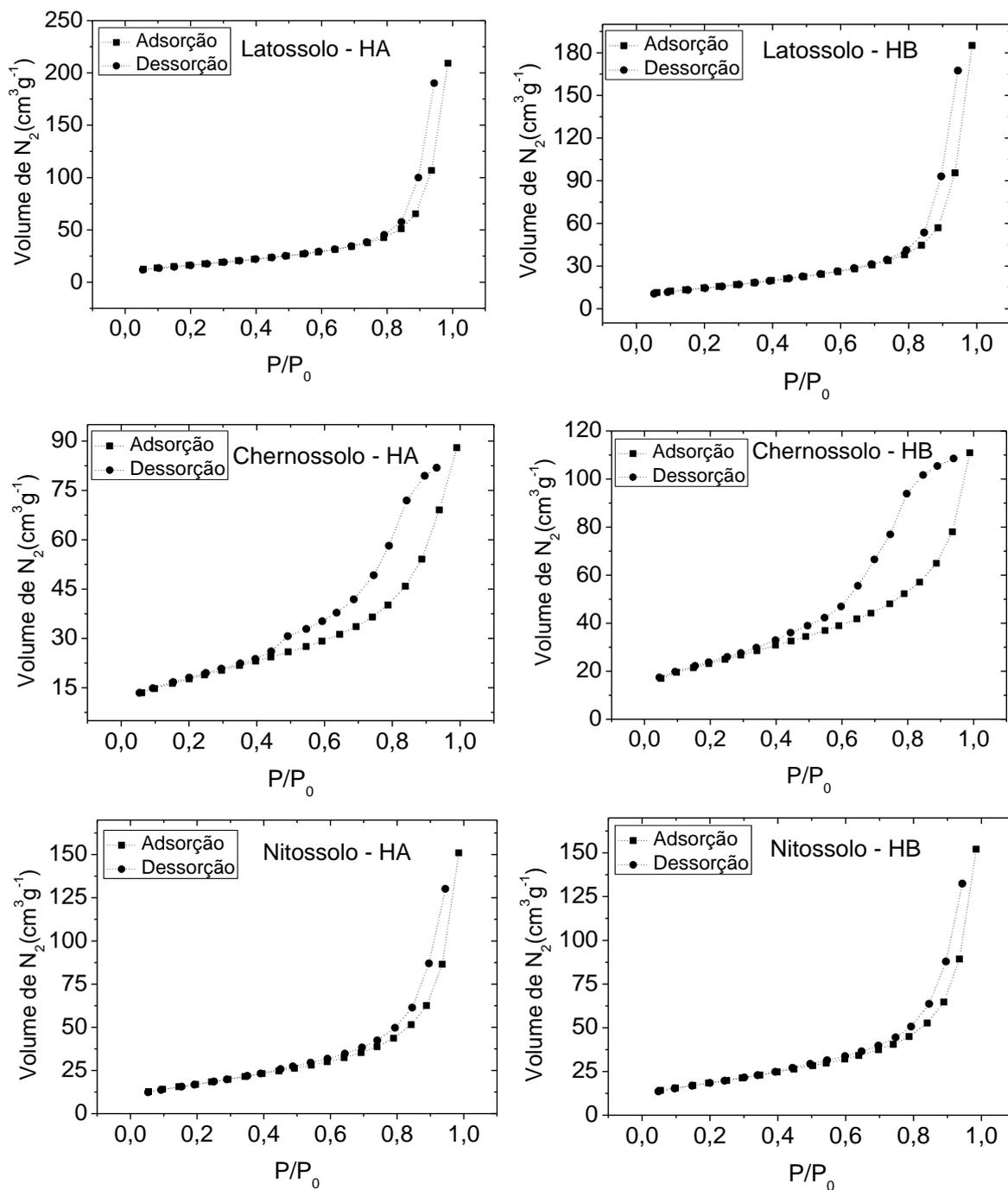


Figura 26. Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ para amostras da fração argila_{H₂O₂}. P/P₀: pressão relativa, P é a pressão parcial de equilíbrio e P₀ a pressão de saturação.

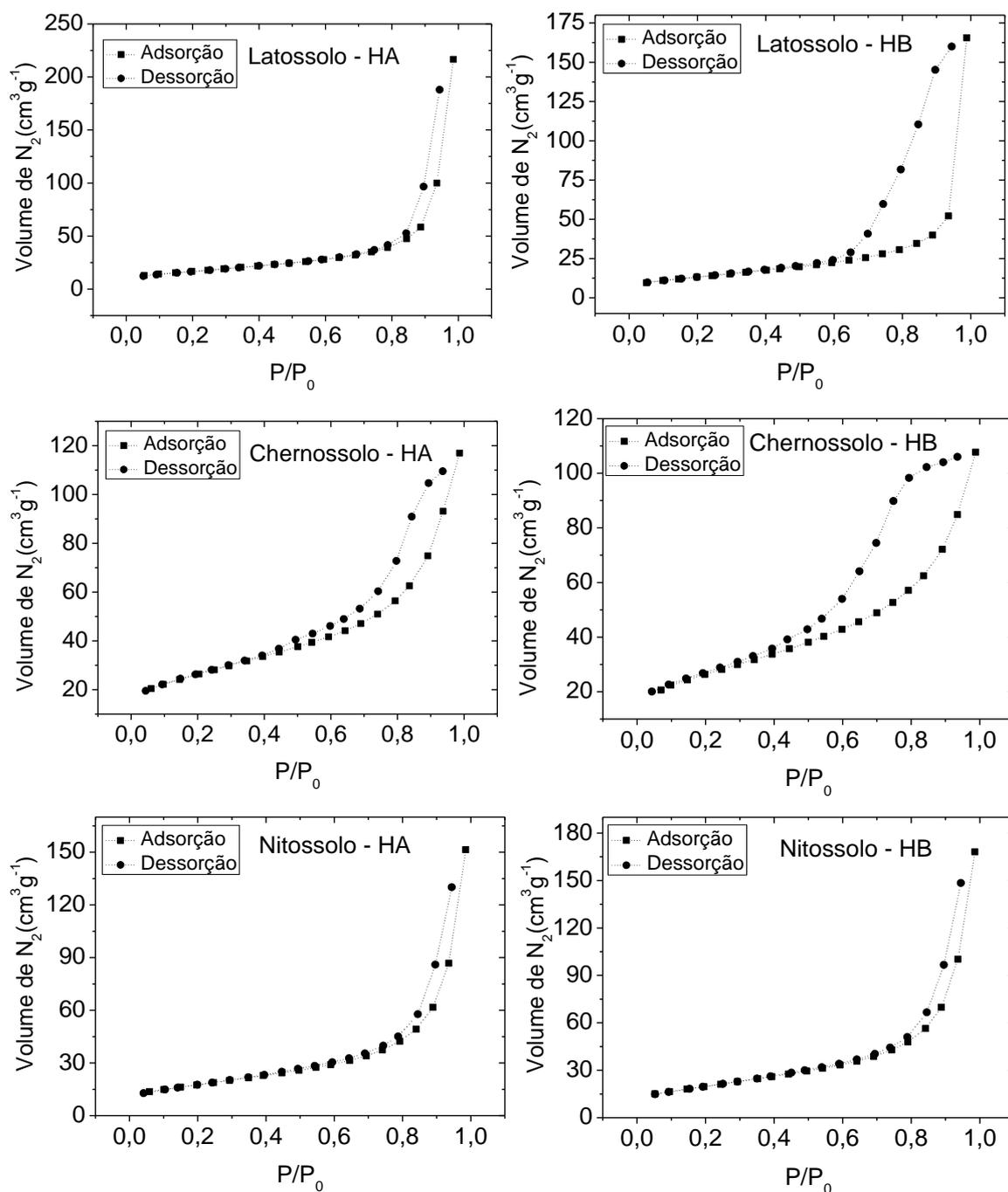


Figura 27. Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ para amostras da fração argila_{desf}. P/P₀: pressão relativa, P é a pressão parcial de equilíbrio e P₀ a pressão de saturação.

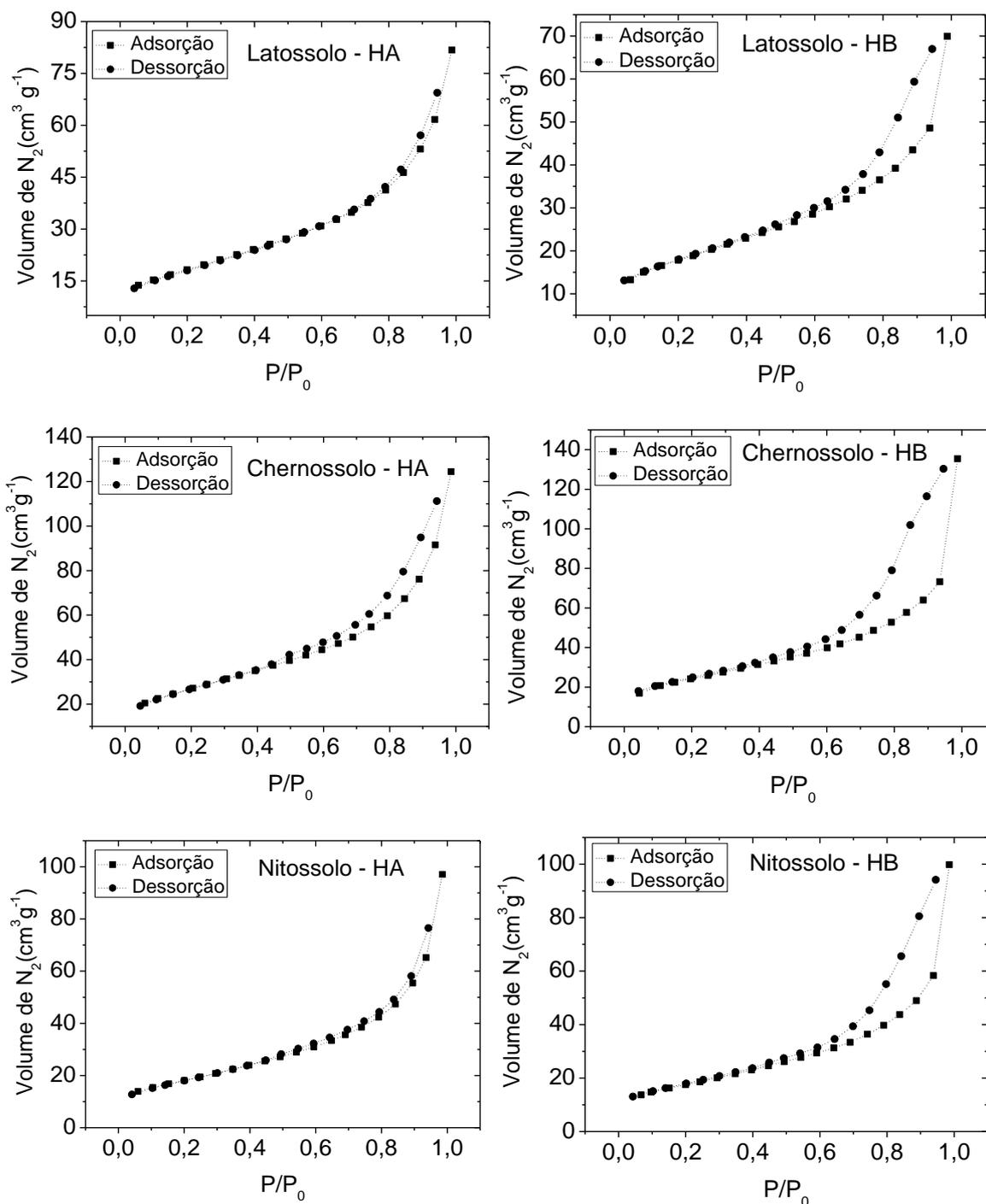


Figura 28. Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 para amostras da fração argila_{OF}. P/P_0 : pressão relativa, P é a pressão parcial de equilíbrio e P_0 a pressão de saturação.

De acordo com a classificação de isothermas da IUPAC (HEISTER, 2014), as amostras apresentadas na Figura 24 se assemelham a isoterma do tipo II (Latossolos e Nitossolos) e a isoterma do tipo IV (Chernossolos). As isothermas do tipo II geralmente são obtidas com sólidos não porosos ou macroporosos. As isothermas do tipo IV são características de sólidos mesoporosos, e apresentam o fenômeno de histerese, que está

relacionado com diferenças entre os processos de adsorção e de dessorção (HEISTER, 2014). O fenômeno de histerese ocorre devido ao aprisionamento de moléculas da substância sorvida em estruturas mesoporosas, dentro de estruturas minerais ou em agregados de carbono orgânico presentes no solo (WANG e KELLER, 2009).

A ocorrência de histerese apenas no Chernossolo pode estar associada ao aprisionamento de N_2 dentro de estruturas dos minerais do tipo 2:1 (esmectita, mica e clorita) e em agregados de carbono orgânico, visto que apenas o Chernossolo possui minerais do tipo 2:1 (Tabela 5) e o horizonte A deste solo possui o teor mais elevado de carbono orgânico de $34,3 \text{ g kg}^{-1}$, embora com relação à esse parâmetro, o Nitossolo (horizonte A) tenha um teor relativamente similar de $31,0 \text{ g kg}^{-1}$ (Tabela 4).

As inflexões mais pronunciadas das isotermas da fração AN do Nitossolo, em comparação com as outras amostras da fração AN (Figura 25) indicam maior microporosidade para esta amostra. Cessa *et al.* (2009) obtiveram isotermas com formatos semelhantes, em estudos com a fração argila de Latossolos.

Na Figura 26 pode ser observado que as isotermas obtidas para as amostras da fração argila $_{H_2O_2}$ são semelhantes as isotermas obtidas para as amostras da fração AN, com exceção do Latossolo, que apresentou maior inflexão.

Nas Figuras 27 e 28 pode ser observado o surgimento de histerese nas frações argila $_{desf}$ e argila $_{OF}$ do Latossolo - HB, bem como na fração argila $_{OF}$ do Nitossolo - HB, o que pode estar associado com possível modificação no formato dos poros decorrente dos tratamentos DCB e alcalino, visto que a presença ou ausência de histerese pode ser explicada considerando o tamanho e formato dos poros (Cessa *et al.*, 2009).

Na Tabela 9 são apresentados os parâmetros físicos obtidos com a isoterma de adsorção/dessorção de N_2 .

Tabela 9. Parâmetros físicos obtidos a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N₂.

Amostras	Frações	SSA (m ² g ⁻¹) ^a	TPV (cm ³ g ⁻¹) ^b	C ^c
Latossolo – HA	Solo	44,7	0,13	93,3
	AN	49,0	0,10	77,7
	argila _{H2O2}	59,9	0,32	84,3
	argila _{desf}	60,0	0,34	128
	argila _{OF}	66,2	0,13	92,7
Latossolo - HB	Solo	48,2	0,14	98,5
	AN	48,9	0,10	76,1
	argila _{H2O2}	53,4	0,29	90,7
	argila _{desf}	48,0	0,26	83,9
	argila _{OF}	63,8	0,11	109,5
Chernossolo – HA	Solo	40,6	0,06	123
	AN	67,5	0,16	74,4
	argila _{H2O2}	63,9	0,14	95,5
	argila _{desf}	93,5	0,18	135,9
	argila _{OF}	97,1	0,19	98,5
Chernossolo – HB	Solo	60,9	0,10	120,5
	AN	67,5	0,16	74,4
	argila _{H2O2}	84,4	0,17	94,3
	argila _{desf}	94,3	0,17	119,8
	argila _{OF}	87,0	0,21	103
Nitossolo – HA	Solo	36,0	0,07	80,8
	AN	47,9	0,19	117,2
	argila _{H2O2}	62,9	0,23	73,8
	argila _{desf}	63,0	0,23	116
	argila _{OF}	65,3	0,15	102
Nitossolo - HB	Solo	47,5	0,10	75,3
	AN	52,2	0,22	104
	argila _{H2O2}	66,6	0,24	111
	argila _{desf}	71,5	0,26	105
	argila _{OF}	63,1	0,15	107

^a Área superficial específica, ^b Volume total de poros, ^c Constante relacionada com a variação de entalpia de adsorção.

A constante C apresentada na Tabela 9 está relacionada com a entalpia de adsorção das moléculas do gás na superfície da amostra e varia de acordo com as características do adsorvato e da amostra. Em adsorção de N₂, o valor da constante C é alto para superfícies polares (>150) e baixo para superfícies não polares. Isto se deve a maior afinidade do N₂ por superfícies polares, o que é explicado pelo nitrogênio possuir um momento quadrupolar permanente, e assim age como um “*polar probe*” (TRENS, *et al.*, 2004).

Para amostras de solos, as características que mais influenciam na constante C são a microporosidade e o teor de carbono orgânico (BARTOLI, *et al.* 2007; HEISTER, 2014). Os valores mais baixos da constante C, para a fração de AN, com exceção para o Nitossolo (Tabela 9) pode ser explicado pela baixa afinidade do N₂ com a superfície orgânica, sendo

que a fração AN possui elevado teor de carbono orgânico. O valor da constante C mais elevado para a fração AN do Nitossolo, em comparação com as frações AN provenientes dos outros solos, indica maior microporosidade para a esta fração do Nitossolo.

Em relação à SSA, já eram esperados maiores valores para as frações de argila, devido ao seu menor tamanho de partículas. A menor SSA para a fração AN, em comparação com a fração argila_{H₂O₂}, pode ser explicada por uma possível obstrução de poros pela matéria orgânica na fração de AN. Outra possível explicação é o aumento da SSA na argila_{H₂O₂} ter ocorrido devido ao tratamento com H₂O₂, o qual pode modificar a SSA de alguns minerais (HEISTER, 2014).

5.3.2. Caracterização por DRIFT

A absorção na região do infravermelho por minerais de argila, além de depender da massa atômica, do comprimento e das forças de ligações interatômicas na estrutura desses minerais, também é influenciada pela cristalografia e pelo tamanho e forma das partículas dos minerais (RUSSEL e FRASER, 1994). Nas Figuras 29 a 32 são apresentados os espectros na região do infravermelho (DRIFT) para as amostras de solos e para as frações de argila, para o horizonte A (Figuras 29 e 30) e horizonte B (Figuras 31 e 32).

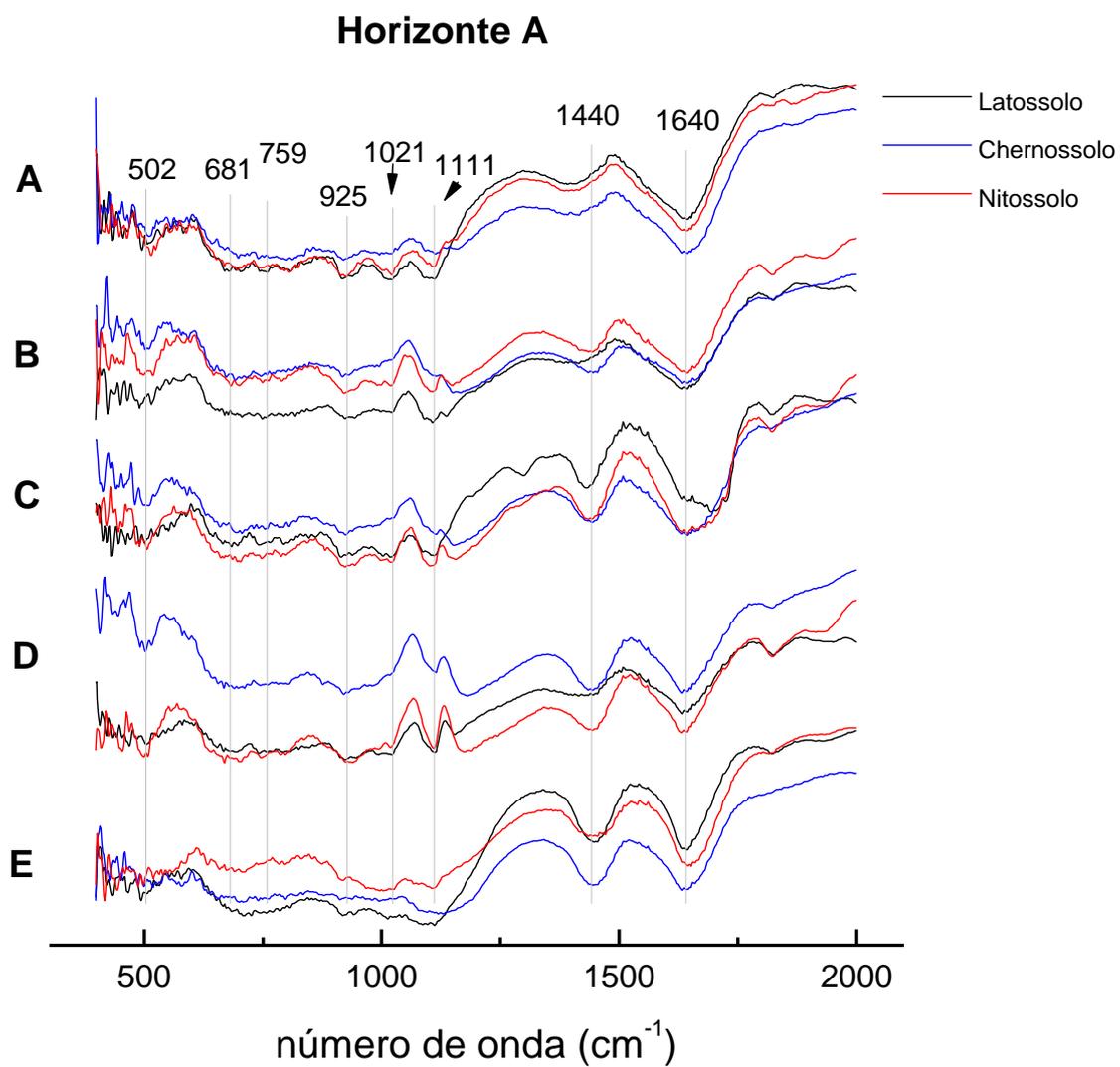


Figura 29. Espectros obtidos por DRIFT na região de 400 a 2000 cm⁻¹ das amostras de solos e de suas frações de argila, horizonte A. A: solo, B: AN, C: argila_{H₂O₂}, D: argila_{desf}, E: argila_{OF}.

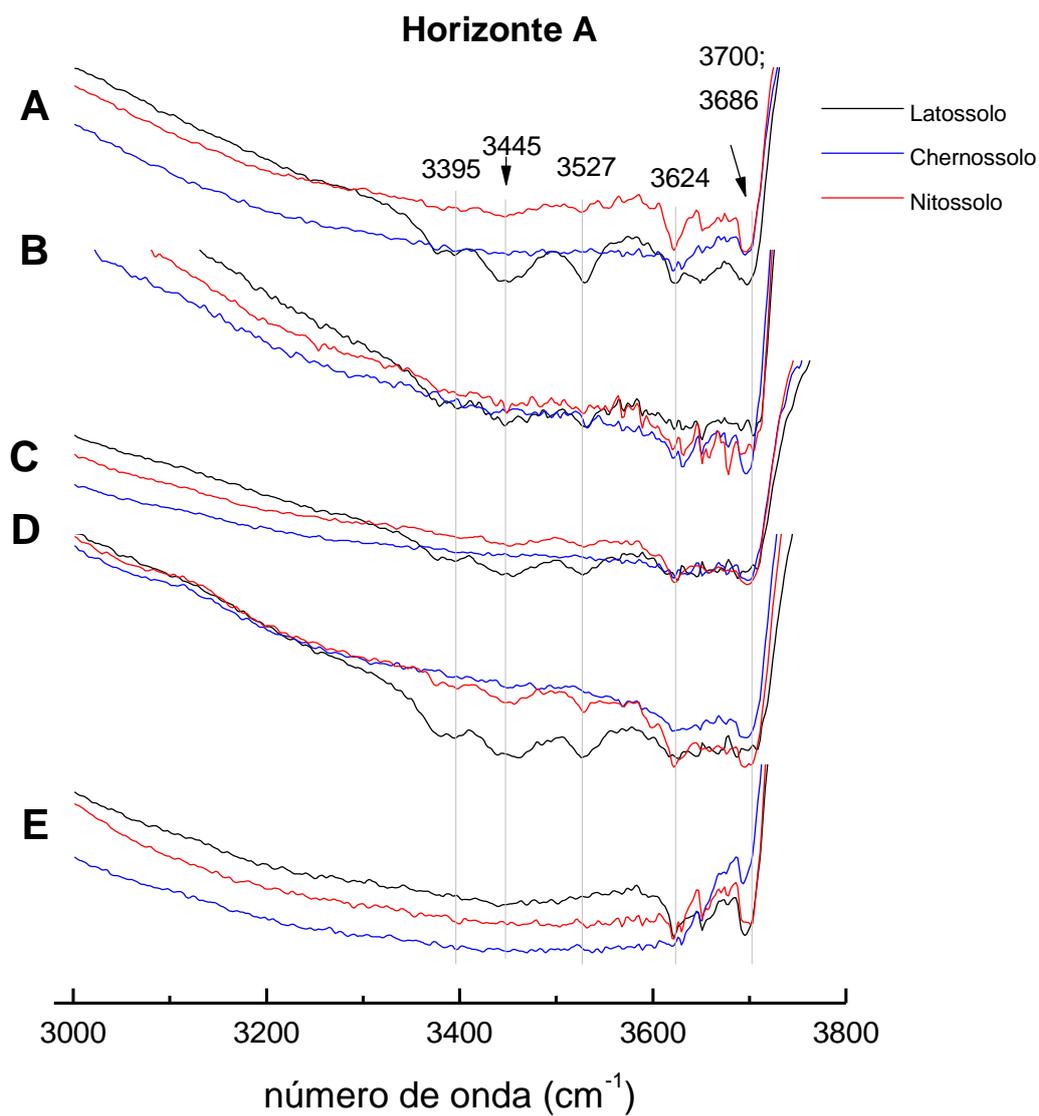


Figura 30. Espectros obtidos por DRIFT na região de 3000 a 3800 cm^{-1} das amostras de solos e de suas frações de argila, horizonte A. A: solo, B: AN, C: argila $_{\text{H}_2\text{O}_2}$, D: argila $_{\text{desf}}$, E: argila $_{\text{OF}}$.

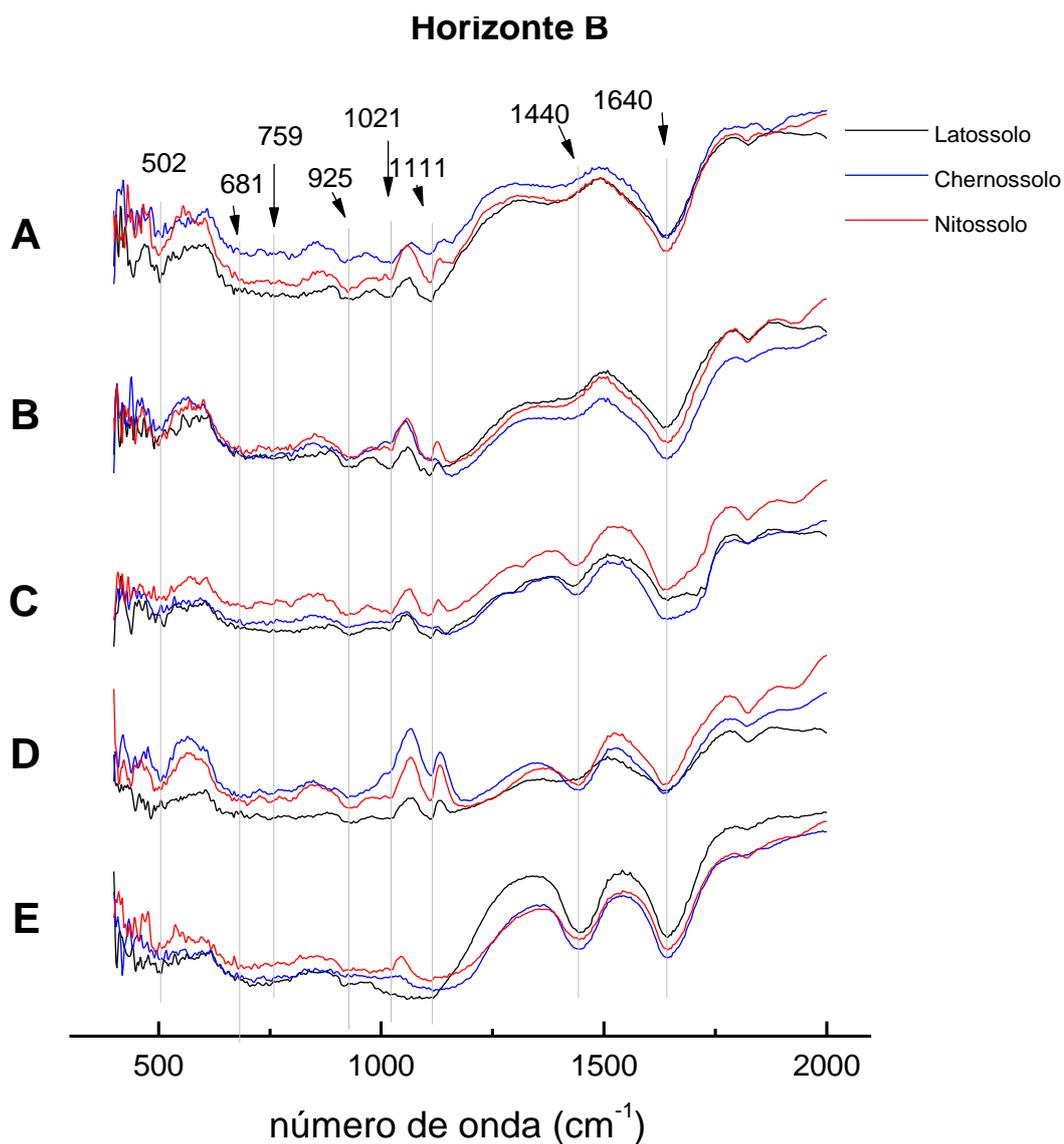


Figura 31. Espectros obtidos por DRIFT na região de 400 a 2000 cm^{-1} das amostras de solos e de suas frações de argila, horizonte B. A: solo, B: AN, C: $\text{argila}_{\text{H}_2\text{O}_2}$, D: $\text{argila}_{\text{desf}}$, E: $\text{argila}_{\text{OF}}$.

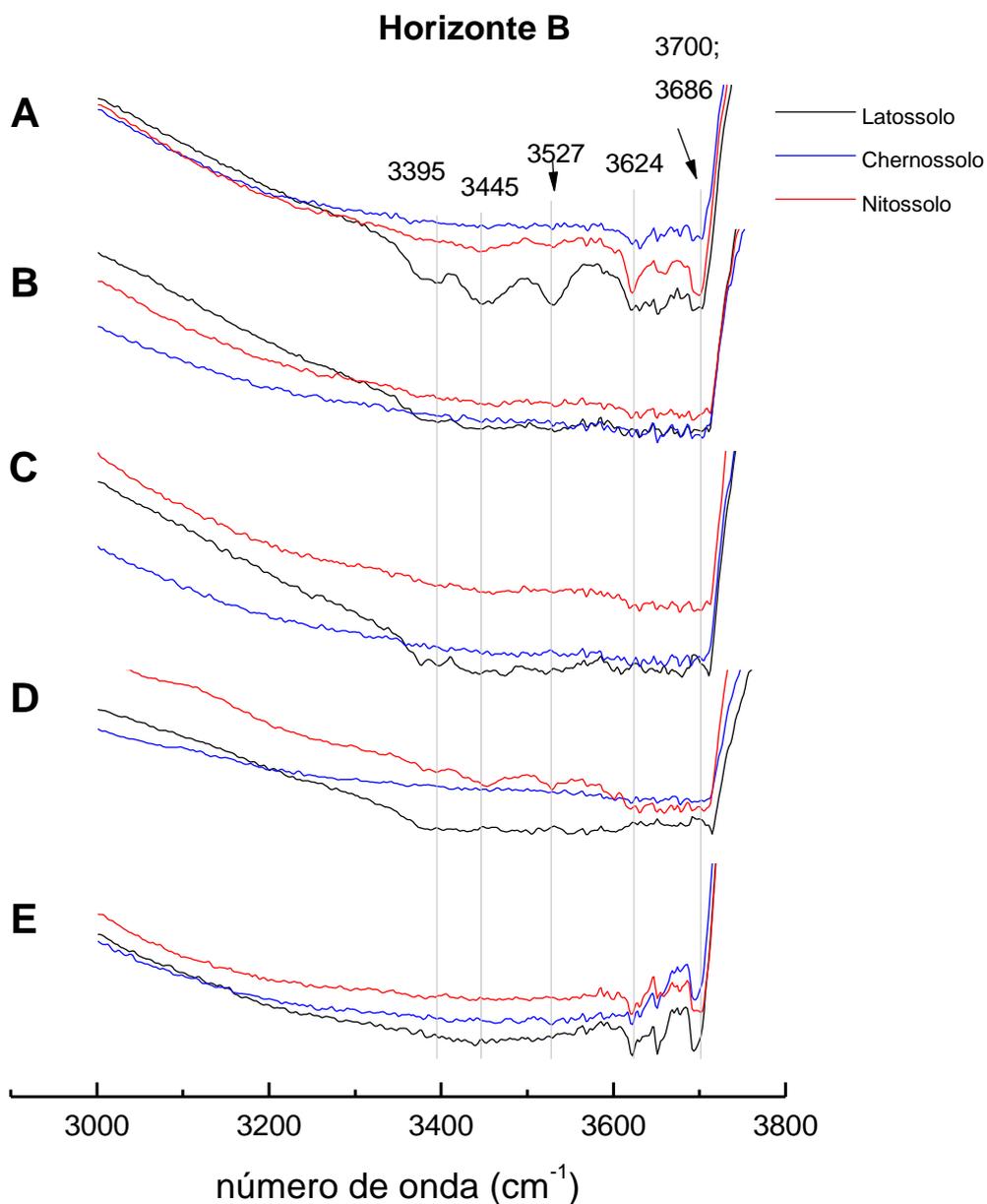


Figura 32. Espectros obtidos por DRIFT na região de 3000 a 3800 cm^{-1} das amostras de solos e de suas frações de argila, horizonte B. A: solo, B: AN, C: argila_{H₂O₂}, D: argila_{desf}, E: argila_{OF}.

De acordo com as Figuras 29 a 32 (espectros A) foram identificados picos característicos da caulinita, gibbsita e da matéria orgânica, sendo que a intensidade dos picos variou de amostra para amostra e alguns dos minerais não foram identificados nas três amostras. A ausência dos picos característicos da gibbsita (região de 3395 e 3527 cm^{-1}) para o Chernossolo está de acordo com a caracterização mineralógica por XRD (Tabela 5),

obtido por Hanke *et al.* (2015). Na Tabela 10 são apresentadas algumas bandas de vibrações identificadas nas amostras em estudo.

Tabela 10. Bandas de vibrações identificadas pelos espectros obtidos por DRIFT.

Minerais	Fórmula química	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
Caulinita ^{1,2}	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	3700; 3686	O-H, estiramento axial externo;
		3624	O-H, estiramento axial interno;
		1111; 925; 502	estiramento da ligação Al-OH.
Gibbsita ³	Al (OH) ₃	3395; 3527	estiramento da ligação OH.
		1640 ^{2,4}	ligação H-O-H ou estiramento C=O de amidas, quinonas ou de cetonas.
		3445 ^{2,5}	ligação H-O-H da água ou ligação entre H e OH da matéria orgânica e de minerais.

1- Russel e Fraser (1994); 2- Saikia e Parthasarathy (2010); 3 - Balan *et al.* (2006); 4 – Stevenson (1982); 5 - Dick *et al.* (2003).

Além das bandas de vibrações apresentadas na Tabela 10, também foram identificados picos na região característica dos óxidos de ferro e da matéria orgânica. Os picos característicos dos óxidos de ferro, região de 500 a 800 cm⁻¹, são de difícil identificação devido à sobreposição dos mesmos, visto que a região entre 680 e 760 cm⁻¹ são características de vários minerais, como silicatos e ilita (RUSSEL e FRASER, 1994).

De acordo com Russel e Fraser (1994), a goethita apresenta picos característicos em 797 cm⁻¹, atribuídos a deformação fora do plano de OH e a hematita apresenta uma banda característica em 526 cm⁻¹. No entanto, não foram observadas diferenças entre os espectros da fração argila_{OF} (E) e os demais espectros das Figuras 29 e 31. A diferença mais acentuada nos espectros obtidos por DRIFT para as frações argila_{OF} foram as bandas em 1440-1445 cm⁻¹, observadas com maior intensidade para os espectros E, em comparação com os outros espectros (Figuras 29 e 31).

Os picos identificados em 1021 cm⁻¹, 681 cm⁻¹ e 759 cm⁻¹ (Figuras 29 e 31), são característicos da matéria orgânica. Os picos em 1021 cm⁻¹ são característicos de ácidos húmicos e fúlvicos, e são associados ao estiramento C-O de polissacarídeos ou Si-O de silicatos. Outros picos característicos de ácidos húmicos e fúlvicos (3400, 1720 e 1600 cm⁻¹) são de difícil identificação devido à sobreposição dos mesmos (RUSSEL e FRASER, 1994).

Ao comparar os espectros DRIFT das amostras de solos, espectros A, horizontes A e B, com as amostras da fração de AN, espectros B, foram observados muitos picos em comum, decorrentes da presença dos argilominerais. Alguns picos sofreram deslocamento em relação às amostras de solos, como o pico característico da matéria orgânica,

identificado em 1021 cm^{-1} nos espectros A, para as amostras das frações AN aparece em 1018 cm^{-1} .

Nas frações argila_{H₂O₂}, espectros C, Figuras 29 e 31, foram identificados picos característicos da matéria orgânica (1021 , 681 e 759 cm^{-1}), estes podem estar presentes mesmo após a eliminação da matéria orgânica pelo fato do carbono orgânico não ter sido totalmente removido. Além disso, como já mencionado, a região entre 680 e 760 cm^{-1} também é característica de silicatos e de ilita, e assim estes picos podem não estar associados com a matéria orgânica.

Nos espectros E (Figuras 30 e 32), pode ser observado que mesmo após o tratamento com NaOH, para a concentração dos óxidos de ferro, foram identificados picos característicos da caulinita (3700 , 3627 e 1111 cm^{-1}) e ausência dos picos característicos da gibbsita (3395 e 3527 cm^{-1}), demonstrando que o tratamento foi mais eficiente para a eliminação da gibbsita. Provavelmente uma grande parte da caulinita foi eliminada, mas o tratamento foi insuficiente para a eliminação total do mineral, principalmente para o Latossolo, em que os picos apareceram mais definidos.

De acordo com Dumon *et al.* (2014) os tratamentos químicos utilizados para o isolamento da fração argila do solo e para a obtenção das frações subsequentes (argila_{desf} e argila_{OF}), podem desestabilizar ligeiramente a caulinita e a esmectita; contudo, os autores observaram que não ocorre grande alteração na mineralogia das amostras. Em outros estudos realizados para sorção de herbicidas nas frações minerais, também foram utilizados tratamentos químicos semelhantes para a obtenção das respectivas frações (Dick *et al.*, 2010). Na literatura existe pouca informação sobre as consequências dos tratamentos químicos nas estruturas dos minerais. No entanto, os espectros na região do infravermelho, apresentaram grande semelhança antes e após os tratamentos químicos, diferindo apenas na ausência de picos característicos de alguns minerais após os respectivos tratamentos, gibbsita e caulinita (argila_{OF}), hematita e goethita (argila_{desf}). Isso demonstra indícios de que a identidade química das amostras tenha sido pouco alterada.

5.4. Análise de Componentes Principais (PCA) com os espectros por DRIFT

Como observado nas Figuras 29 a 32, as diferenças entre os espectros obtidos por DRIFT são de difícil percepção. Neste sentido, a PCA pode ser uma ferramenta importante, por comparar os espectros e possibilitar o agrupamento de amostras similares. Foi realizada a PCA utilizando três faixas de regiões do infravermelho: 400 a 4000 cm^{-1} ,

400 a 2000 cm^{-1} e 3000 a 4000 cm^{-1} . Como resultado, foi observado que a região responsável por separar as diferentes amostras foi a de 3000 a 4000 cm^{-1} , e assim, apenas a PCA nesta região será apresentada (Figura 33).

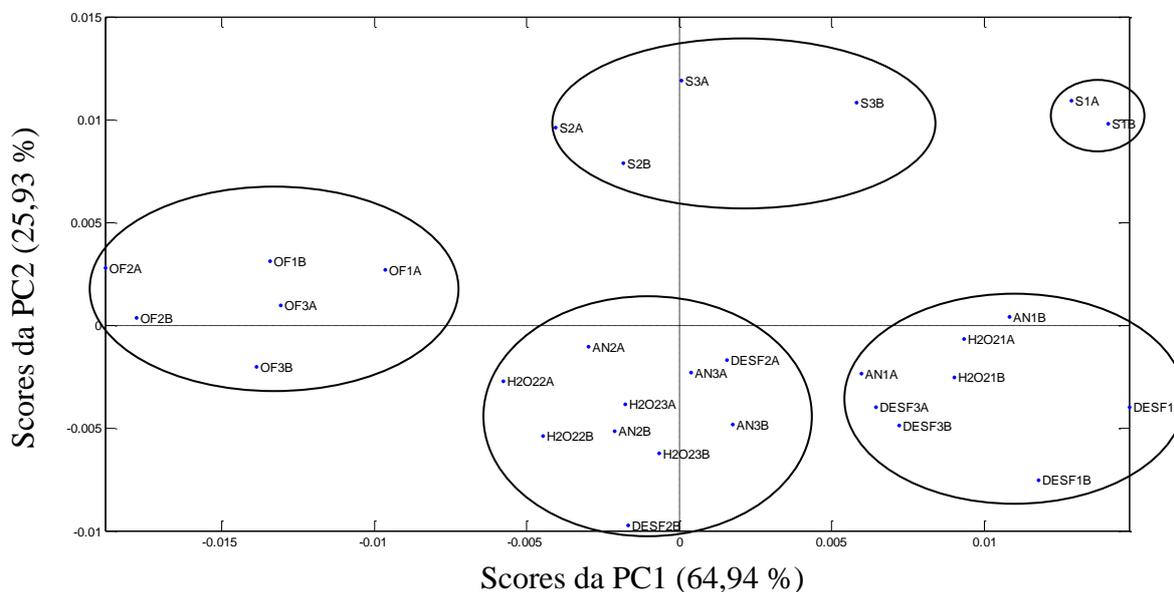


Figura 33. Gráfico de *scores* da PC1 X PC2 com base nos espectros obtidos por DRIFT das amostras de solos e de suas frações de argila: amostras de solos (S), argila natural (AN), argila_{H₂O₂} (H₂O₂), argila_{desf} (DESF), argila_{OF} (OF), Latossolo, Chernossolo e Nitossolo são representados pelos números 1, 2 e 3 respectivamente; A (horizonte A), B (horizonte B). Pré-processamento: centrado na média (*mean-center*) com correção de espalhamento de luz (MSC), 4 variáveis latentes. Região de 3000 a 4000 cm^{-1} .

Como observado na Figura 33, a PC1 e a PC2 juntas explicaram 90,9 % da variância. A PC3 e a PC4 explicaram 5,61 e 1,52 %, respectivamente. O gráfico de *scores* (Figura 33) mostrou a formação de quatro grupos distintos, sendo que dois grupos agruparam diferentes frações de argila e dois grupos agruparam apenas uma das frações provenientes das amostras de solos em estudo. As amostras de solos (S1, S2 e S3) foram separadas pela PC2 e estão agrupadas na parte superior do gráfico de *scores*. A fração de argila_{OF} (OF) foi separada pela PC1 e está agrupada na esquerda do gráfico. As demais frações de argila (AN, argila_{H₂O₂} e argila_{desf}) foram reunidas nos outros dois grupos, os quais também foram separados pela PC1.

No gráfico de *loadings* da PC2 (Figura 34) são destacados os principais picos associados com a separação das amostras de solos.

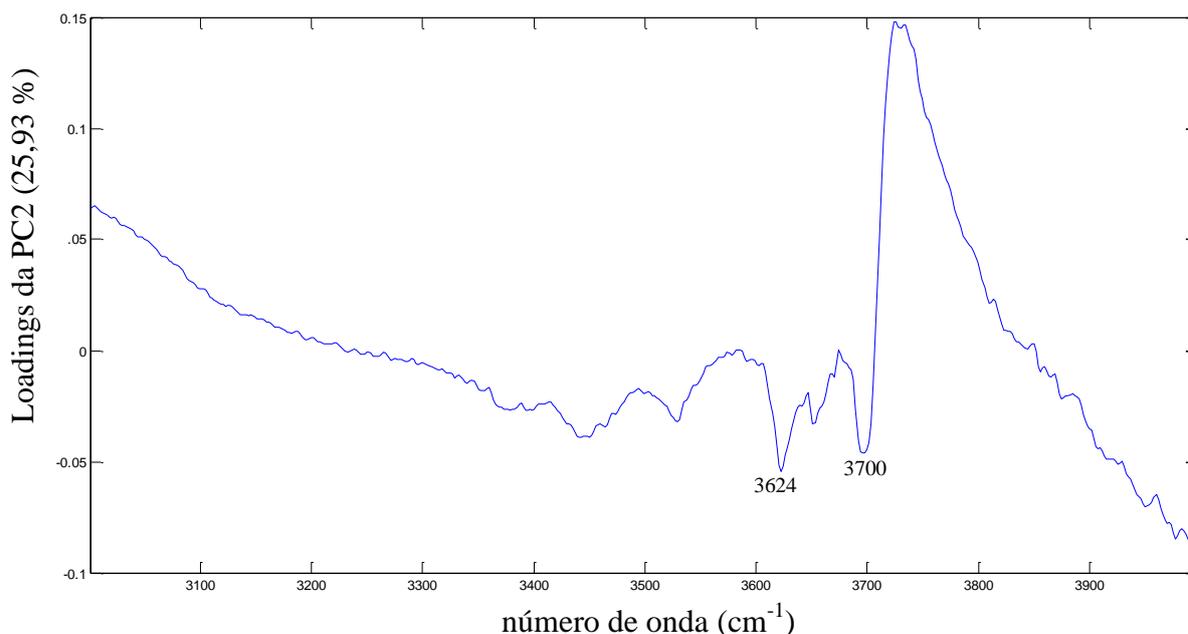


Figura 34. Gráfico de *loadings* da PC2.

Os principais picos responsáveis pela separação das amostras pela PC2 foram identificados em 3624 e 3700 cm^{-1} . Ambos os picos são característicos da caulinita. Apesar de a caulinita ser um mineral constituinte tanto das frações de argila, como das amostras de solos, o pico identificado em 3700 cm^{-1} nas amostras de solos, aparece deslocado nos DRIFT das outras amostras (frações AN, argila_{H₂O₂} e argila_{desf}), para estas amostras o pico foi identificado na região de 3713 cm^{-1} . O pico em 3624 cm^{-1} é mais pronunciado nas amostras de solos em comparação com as demais amostras.

Provavelmente nas amostras de solos ocorre interferência de outros constituintes, como por exemplo, a interação da caulinita com a matéria orgânica ou uma interação eletrostática entre os constituintes, o que pode explicar as diferenças observadas entre os espectros obtidos por DRIFT.

O Latossolo (S1), aparece mais afastado das demais amostras de solos, ficando localizado mais na direita do gráfico de *scores*, como observado na Figura 33, o que foi associado principalmente com os picos nas regiões de 3395 e 3445 cm^{-1} . O gráfico de *loadings* da PC1 é apresentado na Figura 35.

Nas Figuras 36, 38, 39 e 40 podem ser verificados os picos nas regiões de 3700, 3624, 3445 e 3395 cm^{-1} para as amostras de solos, frações AN, argila_{H₂O₂} e argila_{desf}, respectivamente.

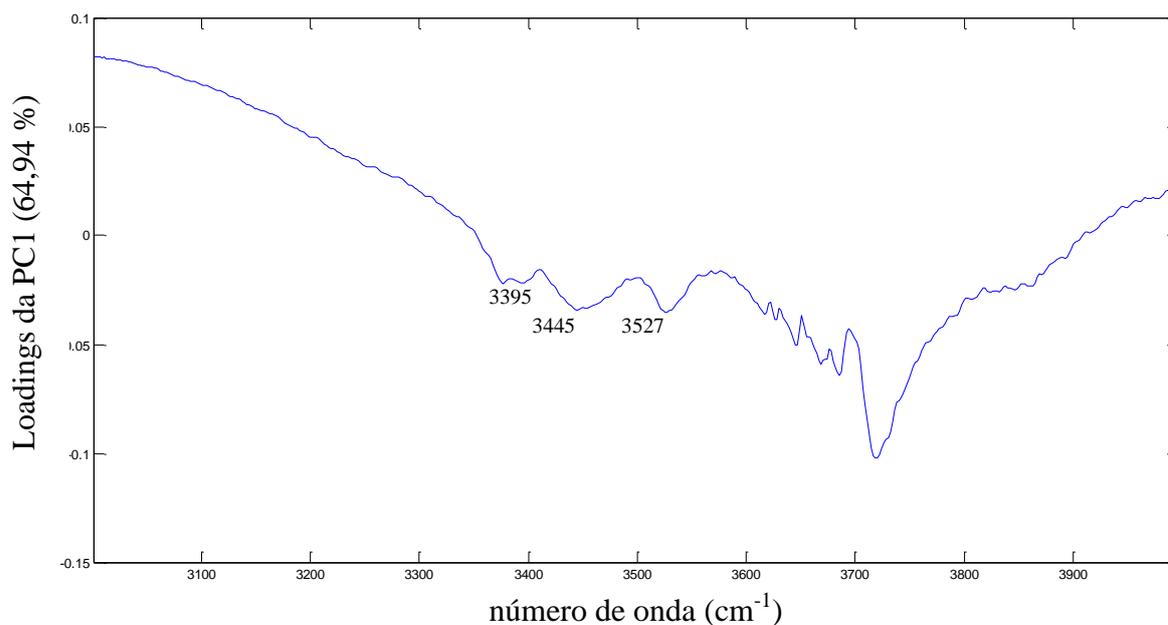


Figura 35. Gráfico de *loadings* da PC1.

Os principais picos responsáveis pela separação das amostras pela PC1 foram identificados em 3527, 3445 e 3395 cm^{-1} (Figura 35). A ausência dos picos característicos da gibbsita (3395 e 3527 cm^{-1}) e em 3445 cm^{-1} na fração argila_{OF} (Figura 37), é responsável pelo agrupamento destas amostras na parte esquerda do gráfico de *scores*. Ao contrário, a presença de picos mais pronunciados em 3395 e 3527 cm^{-1} nas frações de argila provenientes do Latossolo (Figuras 36, 38, 39 e 40) são responsáveis pelo agrupamento destas amostras na parte direita do gráfico (Figura 33).

Também é possível observar que a fração argila_{desf} do Chernossolo (DESF2) ficou agrupada na parte central da PC1, diferentemente das demais frações argila_{desf}, o que está de acordo com a ausência dos picos característicos da gibbsita no Chernossolo (Figura 40).

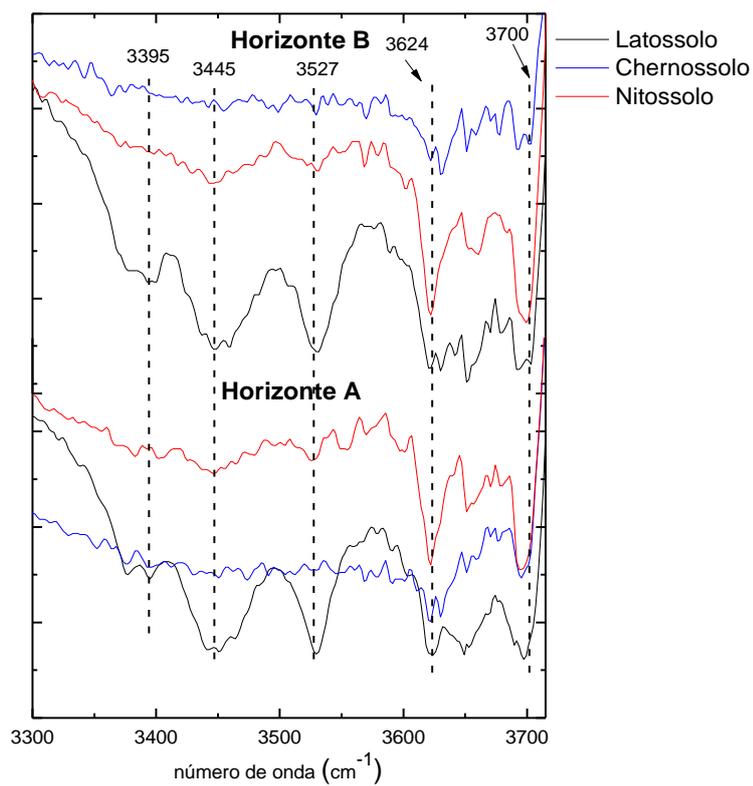


Figura 36. DRIFT das amostras de solos, região de 3300 a 3750 cm^{-1} .

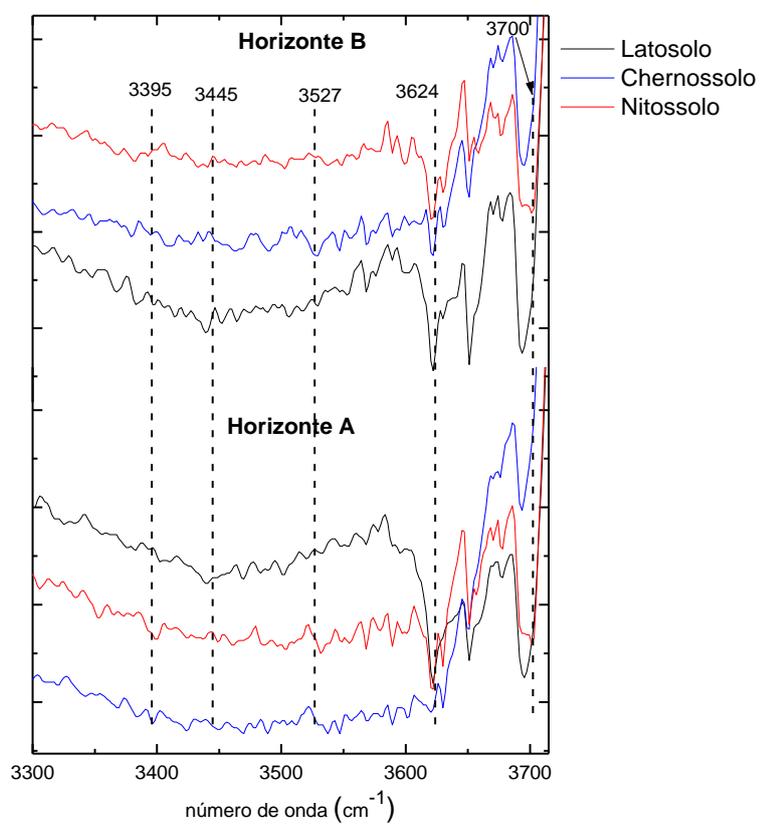


Figura 37. DRIFT das frações argila_{OF}, região de 3300 a 3750 cm^{-1} .

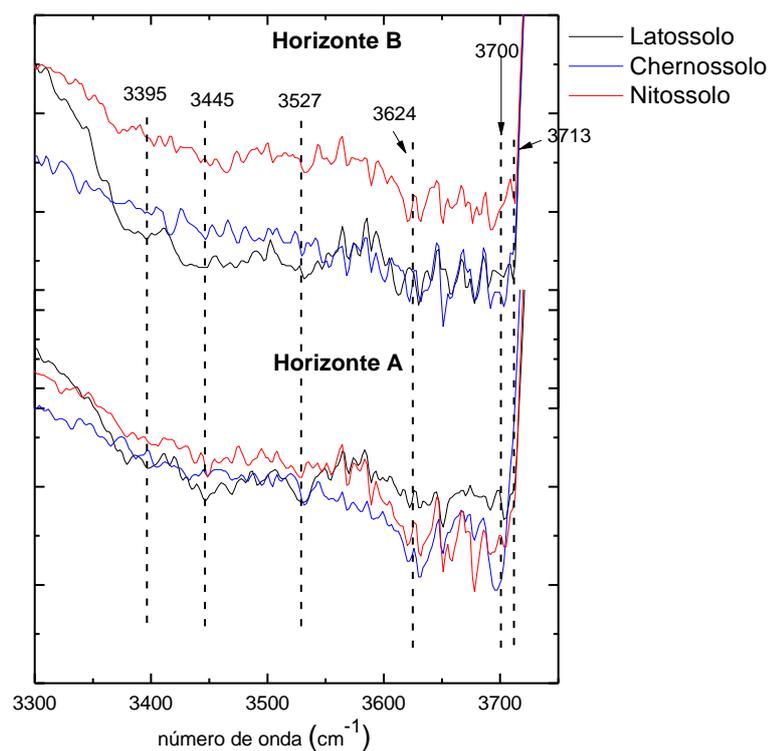


Figura 38. DRIFT das frações AN, região de 3300 a 3750 cm^{-1} .

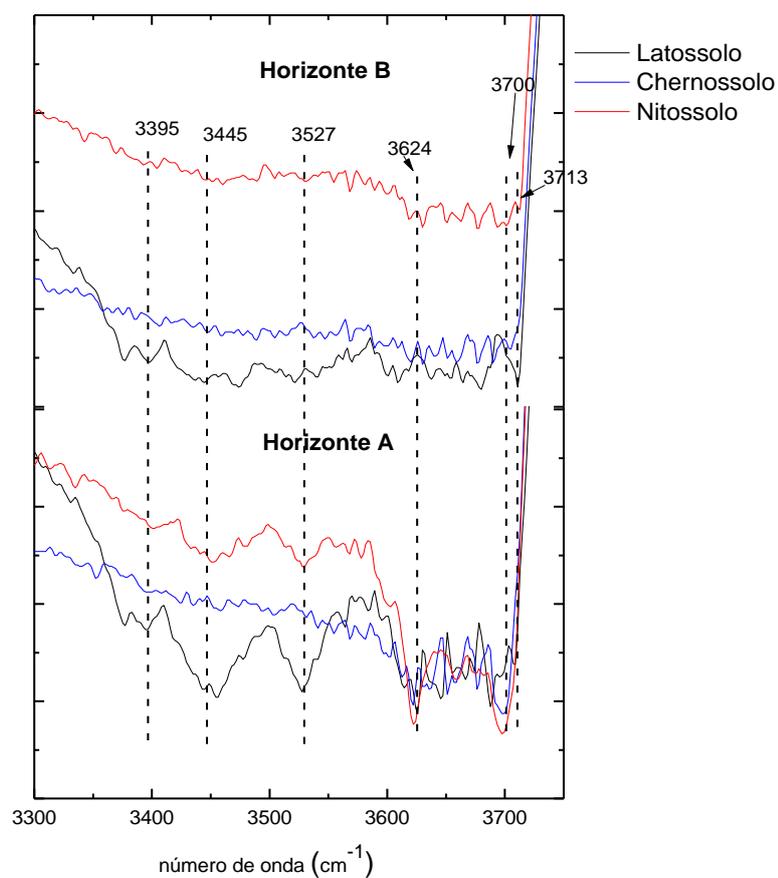


Figura 39. DRIFT das frações argila_{H₂O₂}, região de 3300 a 3750 cm^{-1} .

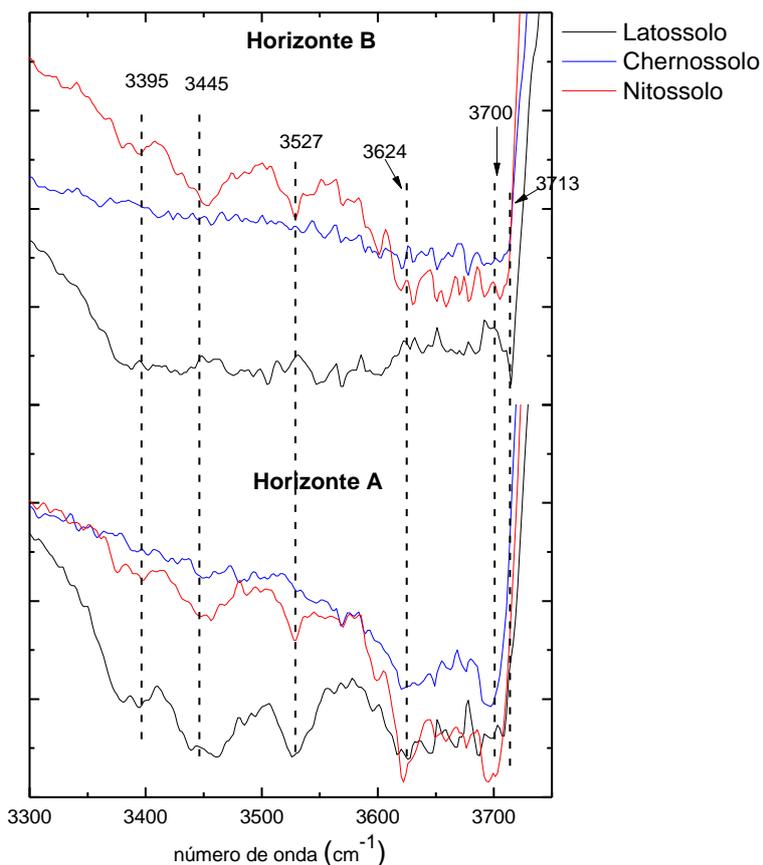


Figura 40. DRIFT das frações argila_{desf}, região de 3300 a 3750 cm^{-1} .

As principais diferenças entre os espectros DRIFT, Figuras 36-40 foram referentes a ausências de picos nas frações argila_{OF} (3395, 3445 e 3527 cm^{-1}), presença de alguns picos mais pronunciados (3395 e 3527 cm^{-1}) e deslocamento de pico (3700 cm^{-1}) nas frações provenientes do Latossolo, e ausência de picos característicos da gibbsita (3395 e 3527 cm^{-1}) nas frações provenientes do Chernossolo.

5.5. Determinação de atrazina em amostras de extratos de solos por LC

5.5.1. Parâmetros analíticos

Conforme mencionado anteriormente (item 5.2.4), o método espectrofotométrico proposto não foi empregado, especialmente em decorrência do elevado valor de LOQ e do grande número de amostras que seriam avaliadas no estudo, inviabilizando seu emprego, e por tal motivo a técnica de LC foi empregada.

Os parâmetros analíticos considerados para a avaliação da técnica de LC, a partir da curva analítica realizada em triplicata, com as concentrações de atrazina de 0,010 a 0,250 mg L⁻¹ (Figura 41) foram LOD, LOQ, RSD e linearidade.

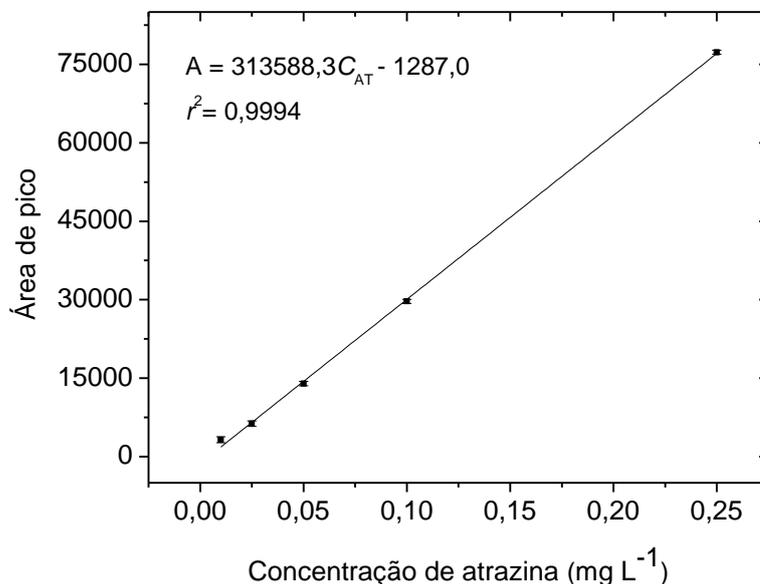


Figura 41. Curva analítica para a determinação de atrazina por LC, em meio de CaCl₂ 0,010 mol L⁻¹. A = área de pico, C_{AT} = concentração de atrazina, n = 3. Os pontos da curva representam o valor médio de três determinações.

Como pode ser observado na Figura 41, foi obtido coeficiente de determinação satisfatório ($r^2 = 0,9994$). Os valores de LOD e LOQ foram calculados pelas expressões: $LOD = 3 \times s/S$ e $LOQ = 10 \times s/S$, s se refere à estimativa de desvio padrão do intercepto com o eixo Y e S à inclinação da curva. (ANVISA, 2003). Foram obtidos LOD de 0,0038 mg L⁻¹, LOQ de 0,013 mg L⁻¹ e RSD máximo de 8,20 % para a concentração de atrazina de 0,025 mg L⁻¹. Na Figura 42 são apresentados os cromatogramas das amostras de extratos de solos (provas em branco) e da solução de CaCl₂, comparando com o cromatograma de uma solução padrão de atrazina na concentração 0,60 mg L⁻¹.

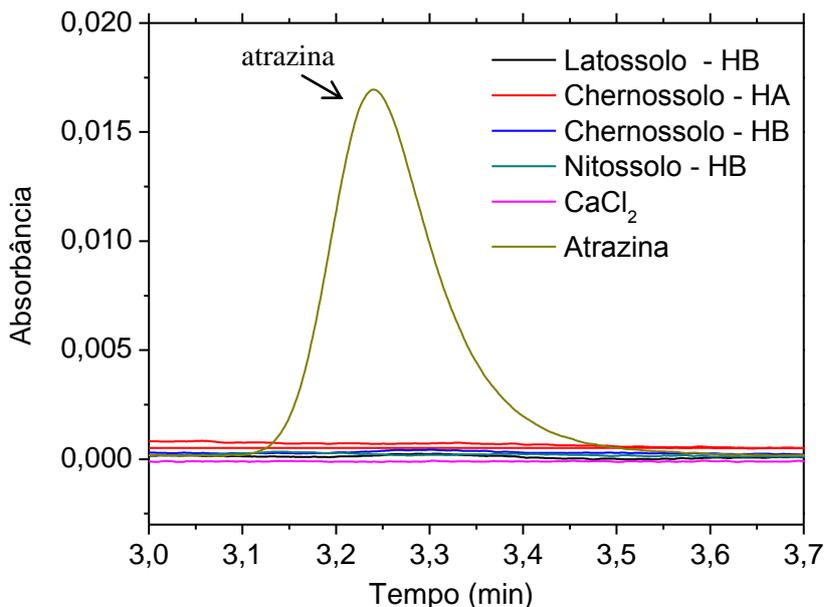


Figura 42. Cromatogramas das amostras de extratos de solos em comparação com o cromatograma de uma solução padrão de atrazina. Concentração de atrazina $0,60 \text{ mg L}^{-1}$. Coluna ACE 5 C18, fase móvel 50:50 (água:acetonitrila, v/v).

Com as condições analíticas utilizadas, foi obtido um tempo de retenção de 3,24 minutos. Na Figura 42 pode ser verificado que as amostras de extratos de solos, assim como a solução de cloreto de cálcio $0,010 \text{ mol L}^{-1}$, não apresentaram interferentes com absorção na região do pico observado para a atrazina ($\lambda = 220 \text{ nm}$). Isso confirma que é possível quantificar a atrazina por LC, sem a necessidade de procedimentos prévios para a remoção de impurezas dos extratos de solo.

5.5.2. Recuperação de atrazina em amostras de extratos de solos

Na Tabela 11 são apresentadas as recuperações de atrazina, nas amostras de extratos de solos, sendo as determinações efetuadas em triplicata por LC.

Tabela 11. Recuperação de atrazina em amostras de extratos de solos por LC.

Solos	Concentração de atrazina adicionada (mg L ⁻¹)	Recuperação (%)
Latossolo-HA	0,045	92 ± 2
	0,700	97 ± 7
	4,000	101,0 ± 0,7
Latossolo-HB	0,045	83 ± 1
	0,700	95 ± 6
	4,000	106 ± 3
Chernossolo-HA	0,045	86 ± 7
	0,700	94 ± 3
	4,000	101,5 ± 0,8
Chernossolo-HB	0,045	86,2 ^a
	0,700	95,0 ^a
	4,000	100,4 ± 0,4
Nitossolo-HA	0,045	89 ± 6
	0,700	92,0 ^a
	4,000	103 ± 2
Nitossolo-HB	0,045	85 ± 5
	0,700	97 ± 7
	4,000	101,0 ± 0,6

^aNão foi calculado o desvio padrão pois foi feito em duplicata.

Como observado na Tabela 11, foram obtidos resultados satisfatórios de recuperação, de 83,0 a 106,0 %, e RSD máximo de 8,14 % (Chernossolo HA 0,045 mg L⁻¹). Esses resultados, aliados àqueles com base nas Figuras 41 e 42, bem como com os parâmetros de mérito obtidos, indicam que o método pode ser empregado para os estudos posteriores visando à determinação de atrazina.

5.6. Interação de atrazina com amostras de solos e com suas respectivas frações de argila

5.6.1. Tempo de equilíbrio

Na Figura 43 é apresentada a quantidade de atrazina sorvida, em diferentes tempos de contato, para as concentrações iniciais de atrazina de 5,00 e 0,10 mg L⁻¹. Para a concentração de 0,10 mg L⁻¹, as barras de desvio foram omitidas para facilitar a visualização, porém os resultados também foram obtidos em triplicata.

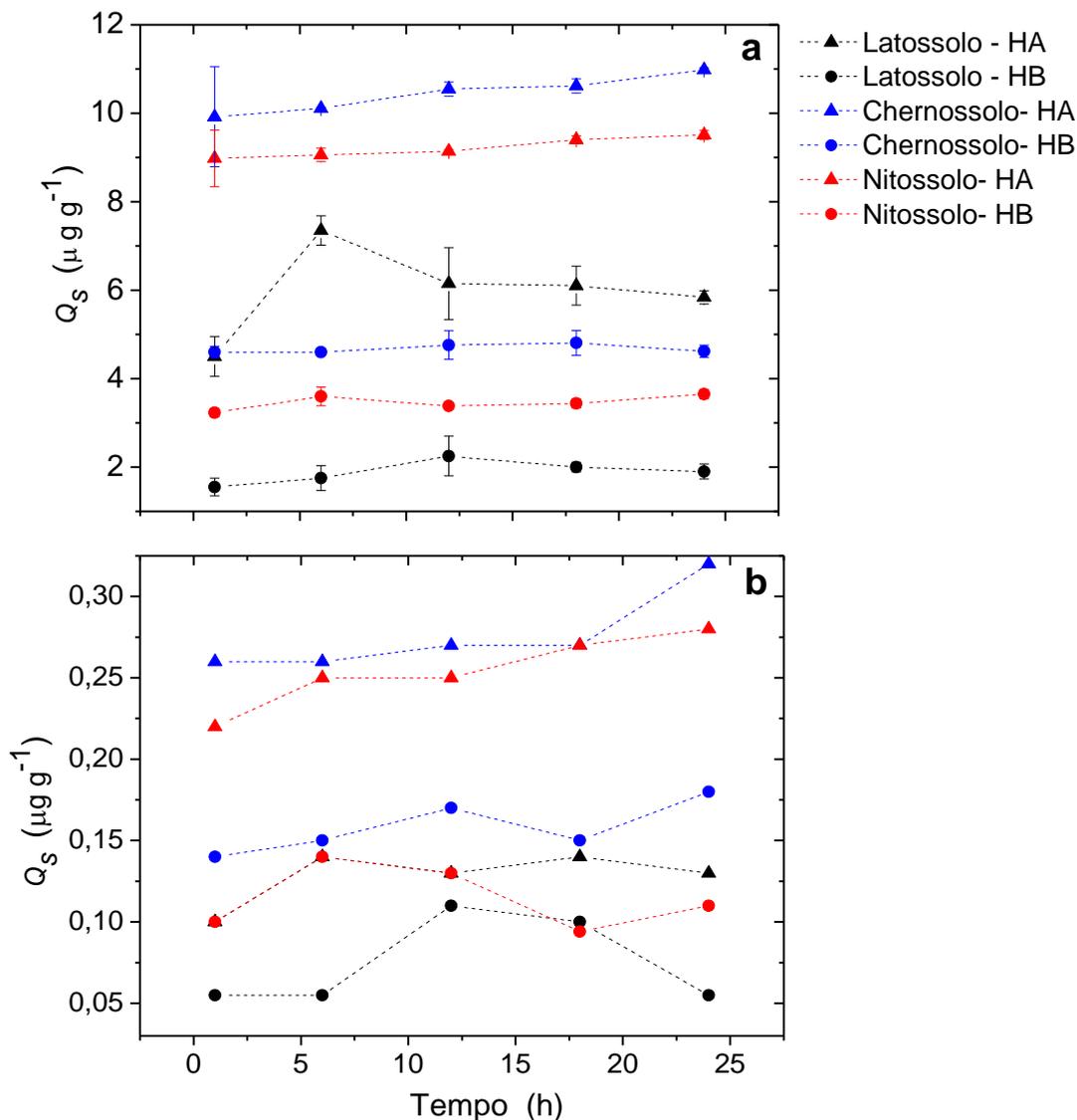


Figura 43. Quantidade de atrazina sorvida em amostras de solos, com diferentes tempos de contato ($n = 3$). Solução padrão preparada em CaCl_2 $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. Q_s expressa a relação entre a quantidade de atrazina sorvida e a massa de solo. Proporção solo/solução de atrazina 1:5 (OECD, 2000). Concentração de atrazina de $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ (a) e de $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ (b).

A solução de atrazina foi preparada em CaCl_2 $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ para facilitar o processo de decantação do solo e consequentemente facilitar a filtração do sobrenadante, sendo esta a solução empregada em ensaios de adsorção/dessorção em amostras de solos (OECD, 2000).

O tempo de contato escolhido para realizar os estudos posteriores de sorção, deveria representar a melhor condição analítica, considerando todas as amostras de solos, para as duas concentrações de atrazina ($0,010 \text{ mg L}^{-1}$ e $5,00 \text{ mg L}^{-1}$). Como pode ser observado na

Figura 43, para a concentração de $5,00 \text{ mg L}^{-1}$, a quantidade de atrazina sorvida foi similar para todos os tempos de contato estudados, indicando que o equilíbrio foi atingido rapidamente. Porém, para a concentração de $0,10 \text{ mg L}^{-1}$, houve um aumento na quantidade de atrazina sorvida com os tempos de contato de até 12 h, para a maioria das amostras. Para tempos superiores de contato, embora tenha sido observado um contínuo aumento da quantidade de atrazina sorvida para algumas amostras (Chernossolo – HA e Nitossolo – HA), outras demonstraram diminuição do Q_s com o aumento do tempo de contato (Latossolo – HB e Nitossolo – HB).

Na literatura o tempo de contato de 24 h foi amplamente utilizado para estudos de sorção (ABATE *et al.*, 2004; ARANTES *et al.*, 2006; WANG e KELLER, 2009; DICK *et al.*, 2010). No entanto, com as amostras de solos em estudo, o tempo de contato de 24 h não demonstrou ser a melhor condição analítica. Desta forma o tempo de contato de 12 h foi adotado para os estudos posteriores.

Embora não tenha sido avaliada a degradação da atrazina nos solos em estudo, e assim, não seja possível afirmar que não tenha ocorrido degradação parcial do herbicida, segundo relatos da literatura, a degradação da atrazina em solos inicia após alguns dias de contato (HOUOT *et al.*, 2000; ALBUQUERQUE *et al.*, 2011), não sendo esperada a degradação no período de 12 horas.

5.6.2. Sorção de atrazina em amostras de solos

A capacidade de sorção de amostras de solos, de forma geral, depende de sua textura, da área superficial específica, de sua capacidade de troca catiônica, teor de carbono orgânico, pH e de seus minerais constituintes (SITE, 2001). Embora o pH seja um dos aspectos importantes no processo de sorção, por ser uma característica determinante para a protonação do herbicida, da matéria orgânica e dos minerais constituintes do solo, não foram realizados estudos para avaliar esse parâmetro, por ser de interesse manter as características mais reprodutíveis possíveis do solo no ambiente natural.

Na forma protonada, é esperada forte interação da atrazina com a carga permanente da argila e da matéria orgânica, enquanto que na forma desprotonada é esperada apenas fraca interação física (McBRIDE, 1994). As isotermas de sorção de todas as amostras de solos são apresentadas na Figura 44.

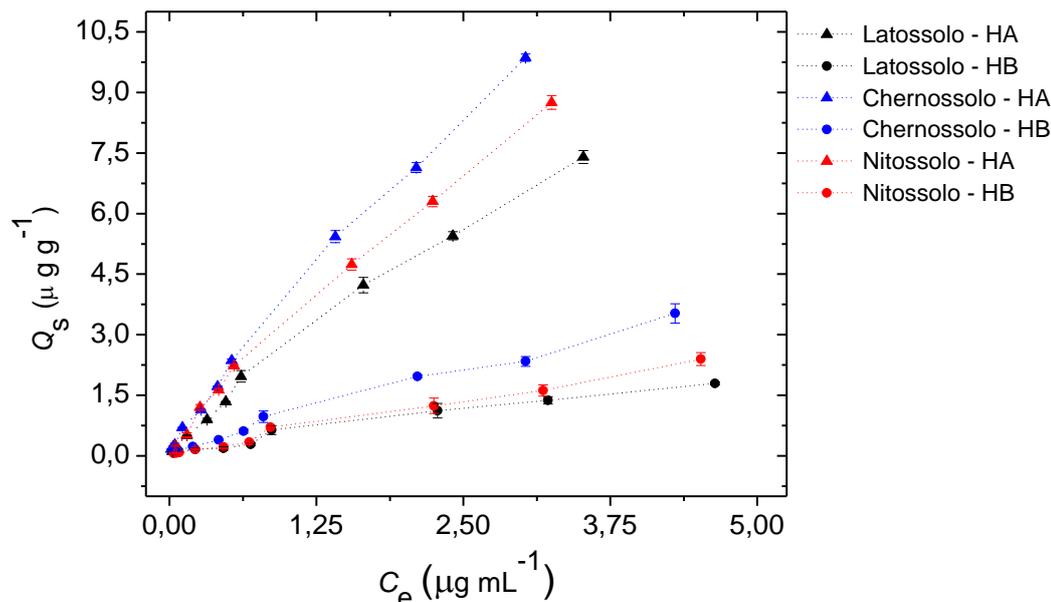


Figura 44. Isotermas de sorção de atrazina em amostras de solos dos horizontes A e B ($n = 3$). Solução de atrazina nas concentrações iniciais de $0,050 \text{ mg L}^{-1}$ a $5,00 \text{ mg L}^{-1}$, tempo de contato de 12 h. Q_s é a razão entre a massa de atrazina sorvida e a massa de solo, C_e a concentração de equilíbrio de atrazina em solução.

A contribuição da matéria orgânica para a sorção de atrazina é um fato já conhecido e observado frequentemente. Na Figura 44 foi possível observar que as amostras com maior teor de carbono orgânico (Tabela 4), provenientes do horizonte A, foram as que apresentaram maior quantidade de atrazina sorvida. Além disso, pode-se inferir que para as amostras de solos do horizonte A, não foi atingida a saturação dos sítios de sorção, ao passo que para o horizonte B, essa condição de saturação está mais próxima, com base nos últimos pontos mostrados na Figura 44. Isso corrobora o importante papel da matéria orgânica no processo de sorção de atrazina (SINGH, *et al.*, 2014; HUANG, *et al.*, 2015).

O estudo da isoterma de sorção com baixas concentrações iniciais de atrazina é preferível, por reproduzir melhor as condições de aplicação do herbicida no meio ambiente. A indicação de dosagem de atrazina depende da textura do solo e do plantio, variando de $1,25$ a $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de solo (NORTOX, 2016). A faixa de estudo foi de $0,25$ a 25 mg kg^{-1} de solo, abrangendo assim, a faixa de aplicação do herbicida.

Para avaliar a capacidade de sorção das amostras, foram utilizadas as constantes de Freundlich (K_f e $1/n$) e o coeficiente de partição K_d , os resultados são apresentados a seguir, juntamente com os dados das frações de argila, para fins comparativos.

5.6.3. Isotermas de sorção de atrazina com as frações de argila

Como já mencionado anteriormente, os minerais de argila interagem com a atrazina por diversos mecanismos. Visando a uma melhor compreensão sobre os principais contribuintes para o processo de sorção do herbicida atrazina, foram realizados estudos de sorção com diferentes frações minerais do solo, sendo a argila natural, argila após a eliminação da matéria orgânica, argila desferrificada e óxidos de ferro. As isotermas obtidas são apresentadas na Figura 45.

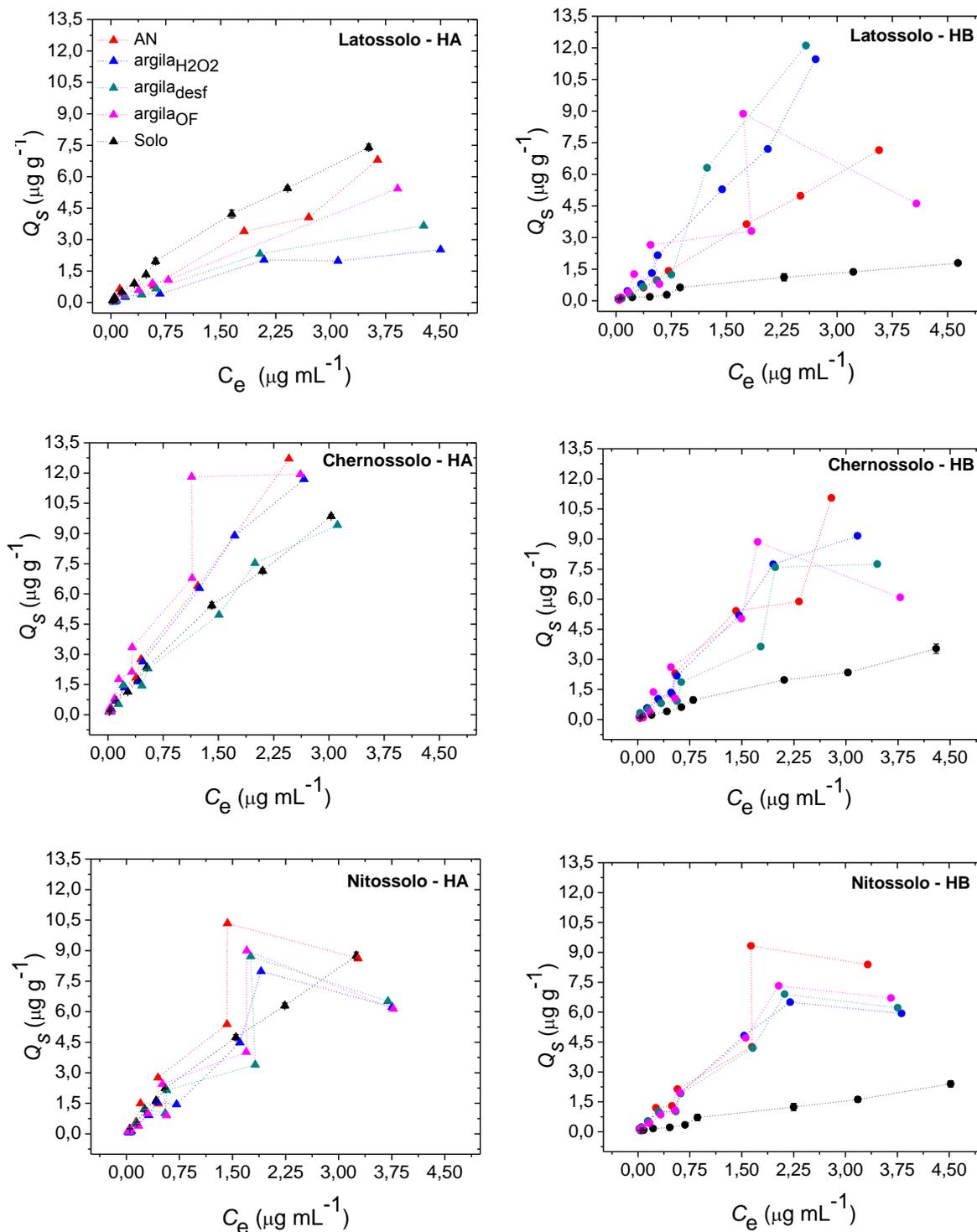


Figura 45. Isotermas de sorção de atrazina em frações de argila com os diferentes tratamentos, em comparação com as amostras de solos. Concentração inicial de atrazina de 0,05 a 5,00 mg L⁻¹, $n = 2$ para as frações de argila e $n = 3$ para as amostras de solo.

Como observado nas isotermas apresentadas na Figura 45, as frações de argila apresentaram maior valor de Q_s , em comparação com as respectivas amostras de solos, com

exceção para o horizonte A do Latossolo. Isso sugere que as frações de argila apresentaram um processo de sorção mais significativo do que o solo, para a maioria das amostras, pelo menos no presente estudo.

Para as frações de argila, não foram observados indícios de saturação dos sítios de sorção, ou seja, ao aumentar a concentração do herbicida, provavelmente as amostras iriam continuar sorvendo atrazina. Cabe salientar que maiores concentrações não foram investigadas, pois o interesse foi de avaliar menores concentrações de atrazina, ou seja, de maior relevância ambiental. Além disso, concentrações mais elevadas se aproximariam da solubilidade da atrazina (33 mg L^{-1}), o que poderia comprometer a confiabilidade do estudo.

O tipo de interação entre a atrazina e os argilominerais, depende das características dos minerais, os quais podem ser neutros, possuir carga permanente ou possuir carga variável. Apesar das frações de argila possuírem diferentes constituições mineralógicas (Tabela 5), não foi possível associar os tipos de isotermas (Figura 45) com as características de cada fração.

Além dos minerais constituintes, o carbono orgânico remanescente nas respectivas frações pode ter influenciado na sorção de atrazina. Para uma melhor compreensão dos resultados, na Figura 46 são apresentadas as mesmas isotermas da Figura 45, porém, comparando as frações iguais provenientes das diferentes amostras de solos.

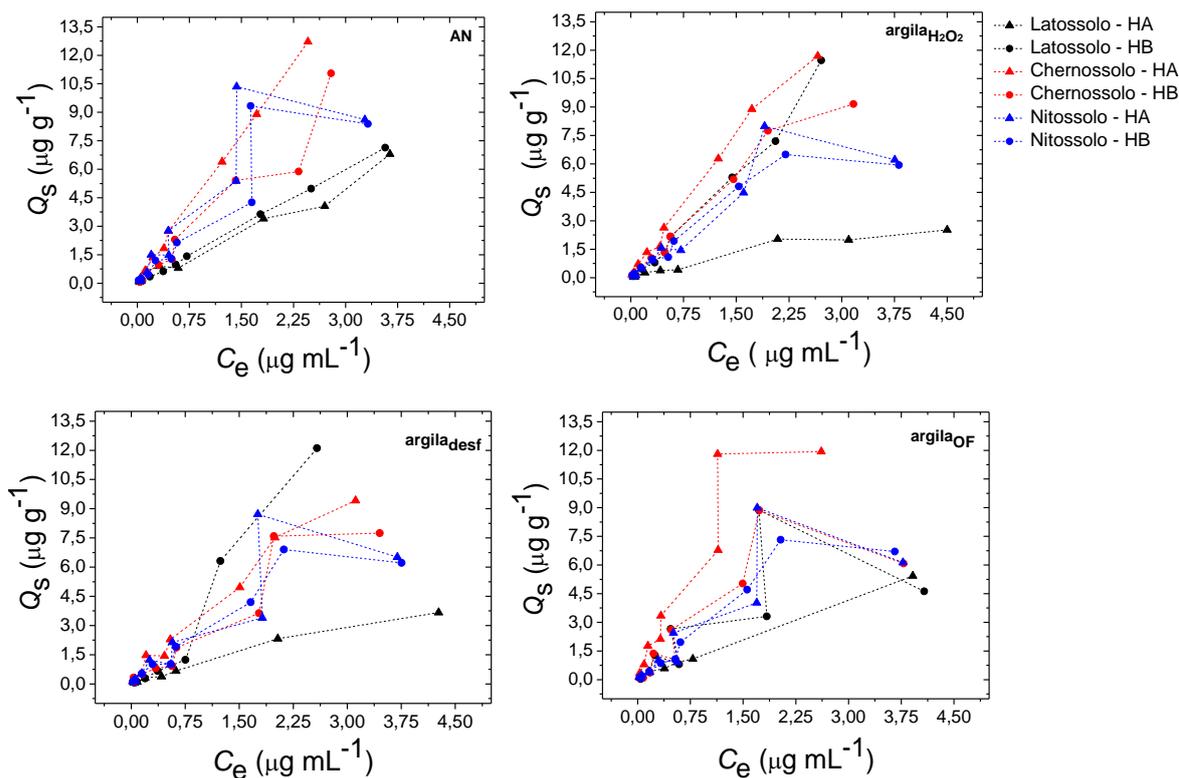


Figura 46. Isotermas de sorção de atrazina em cada fração de argila, proveniente das diferentes amostras de solos. Concentração inicial de atrazina de 0,05 a 5,00 mg L^{-1} , $n = 2$.

Como observado na Figura 46, as frações de argila submetidas ao mesmo tratamento, com exceção para as frações provenientes do Latossolo, apresentaram comportamento similar, principalmente as frações $\text{argila}_{\text{desf}}$ e $\text{argila}_{\text{OF}}$. O comportamento diferente das frações provenientes do Latossolo pode estar associado com o teor mais elevado de gibbsita nesta amostra (Tabela 8). A gibbsita, assim como a matéria orgânica, pode revestir a argila do solo e diminuir a afinidade da superfície mineral por atrazina (LAIRD *et al.*, 1994).

A maior similaridade, tanto para o comportamento entre as amostras das frações $\text{argila}_{\text{desf}}$, como entre as amostras das frações $\text{argila}_{\text{OF}}$, em comparação com as frações AN e $\text{argila}_{\text{H}_2\text{O}_2}$, pode estar associada com a maior diversidade de minerais nas frações AN e $\text{argila}_{\text{H}_2\text{O}_2}$, bem como com o teor mais elevado de carbono orgânico na fração AN. As frações $\text{argila}_{\text{desf}}$ e $\text{argila}_{\text{OF}}$ possuem uma constituição mineralógica mais simples, com menor diversidade de minerais, e assim, as suas respectivas isotermas apresentaram o mesmo comportamento para todas as amostras. Os principais minerais que podem interagir com a atrazina são: caulinita, gibbsita, hematita e goethita, além dos minerais com estrutura 2:1, presente apenas no Chernossolo, entre as amostras em estudo.

A caulinita (Figura 3) e a gibbsita (Figura 4) são exemplos de minerais de argila eletricamente neutros. Estes minerais são os principais constituintes da fração argila_{desf}.

Superfícies neutras de argilominerais são relativamente inertes e consideradas como hidrofóbicas. As triazinas são sorvidas em superfícies neutras através de uma combinação de ligações hidrofóbicas e ligações de van der Waals, sendo que a parte hidrofóbica interage diretamente com a superfície neutra e a parte polar interage com moléculas de água da solução do solo (LAIRD e KOSKINEN, 2011). Além desta interação, a atrazina pode ser sorvida em microsítios hidrofóbicos da superfície siloxano (SiO₂), presente na estrutura da caulinita (HERWIG *et al.*, 2001).

Os óxidos de ferro são exemplos de minerais de argila com carga variável, estes são fortemente hidrofílicos, sendo a hematita (Figura 5) e a goethita (Figura 6), os óxidos de ferro mais comuns em solos e os principais minerais constituintes da fração argila_{OF}.

As triazinas podem ser sorvidas em superfícies com carga variável na ausência de água, mas tem fraca interação em sistemas aquosos (LAIRD e KOSKINEN, 2011). Na ausência de água as triazinas podem solvatar cátions metálicos ou interagir diretamente através de ligação de hidrogênio.

Como observado na Figura 46, o Latossolo – HB apresentou isoterma similar à isoterma das demais amostras, para a fração argila_{OF}, o que não era esperado para esta amostra, devido a ausência de goethita em sua constituição (Tabela 5). Esta observação sugere que a atrazina tem a mesma afinidade, tanto para hematita, como para goethita, visto que o Latossolo possui alto teor de hematita (Tabela 6).

As esmectitas, vermiculitas e ilitas são exemplos de minerais com carga fixa. Estes argilominerais podem interagir com triazinas por ligação de hidrogênio, ligação hidrofóbica, ligação de van der Waals e ligação iônica (LAIRD e KOSKINEN, 2011). Entre as amostras em estudo, apenas no Chernosolo foi identificada a esmectita (Tabela 5). Os minerais vermiculita e ilita não foram identificados em nenhuma das amostras.

5.6.4. Parâmetros de Freundlich e o coeficiente de partição

Em estudos de sorção com amostras de solos, as isotermas de Langmuir e de Freundlich são amplamente utilizadas, sendo que a escolha entre as mesmas é baseada no melhor ajuste linear (SITE, 2001). Para a sorção de atrazina com as amostras em estudo foi observado melhor ajuste pela isoterma de Freundlich (equação 1).

Na Tabela 12 são apresentados os parâmetros obtidos pela equação de Freundlich, além dos coeficientes de partição K_d e o pH para as amostras de solos e para as suas frações de argila.

Tabela 12. Parâmetros obtidos pela equação de Freundlich, a partir da sorção de atrazina e o pH para as amostras de solos e suas frações.

Solos	Amostras	K_f ($\mu\text{g}^{1-1/n} \text{cm}^{3/n} \text{g}^{-1}$)	$1/n$	r^2	Sorção (%)	K_d	pH ^a
Latossolo - HA	Solo	2,6±0,1	0,85±0,01	0,9998	30-50	3,8	5,93
	AN	2,00	0,84	0,9313	20-50	3,2	4,72
	argila _{H₂O₂}	0,77	0,91	0,9762	8-20	1,0	5,35
	argila _{desf}	1,10	0,90	0,9864	10-20	1,4	6,95
	argila _{OF}	1,50	0,79	0,9839	10-65	2,9	7,11
Latossolo - HB	Solo	0,60 ± 0,07	0,60±0,08	0,9775	7-35	2,0	5,98
	AN	1,90	1,00	0,9967	26-30	1,9	5,34
	argila _{H₂O₂}	3,40	1,50	0,9899	25-45	2,2	5,44
	argila _{desf}	2,80	1,20	0,9526	20-50	1,4	6,60
	argila _{OF}	2,40	1,00	0,8332	18-50	2,2	7,93
Chernossolo - HA	Solo	3,9±0,1	0,80±0,02	0,9942	39-67	6,2	6,08
	AN	5,30	0,98	0,9970	40-55	5,6	7,33
	argila _{H₂O₂}	4,90	0,92	0,9910	44-60	6,2	6,70
	argila _{desf}	3,60	0,88	0,9703	38-59	5,2	6,96
	argila _{OF}	7,20	0,96	0,9562	47-70	8,2	7,38
Chernossolo - HB	Solo	1,00 ± 0,03	0,80±0,03	0,9781	13-34	1,6	5,88
	AN	3,40	1,10	0,9766	28-46	2,6	4,70
	argila _{H₂O₂}	3,40	0,97	0,9871	37-45	3,8	4,63
	argila _{desf}	2,50	0,86	0,9070	24-43	3,8	6,63
	argila _{OF}	3,00	1,12	0,8975	20-55	2,1	7,50
Nitossolo - HA	Solo	3,3±0,1	0,86±0,01	0,9932	32-50	5,5	5,57
	AN	4,40	1,00	0,9445	34-60	4,3	6,36
	argila _{H₂O₂}	2,60	1,10	0,9607	23-45	2,1	5,40
	argila _{desf}	2,70	0,88	0,9194	26-50	4,0	6,46
	argila _{OF}	2,70	0,90	0,9229	24-50	3,6	8,74
Nitossolo - HB	Solo	0,61±0,05	0,79±0,07	0,9576	9-26	0,80	6,23
	AN	3,30	0,89	0,9530	34-60	4,6	4,98
	argila _{H₂O₂}	2,60	0,86	0,9663	24-54	3,9	5,28
	argila _{desf}	2,60	0,86	0,9700	25-50	3,9	6,20
	argila _{OF}	2,60	0,98	0,9627	24-44	2,7	8,00

^a pH em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹.

A porcentagem de sorção foi calculada pela diferença entre a concentração de atrazina adicionada e a concentração de atrazina na solução de equilíbrio, considerando a concentração inicial de atrazina adicionada (0,05 a 5,00 mg L⁻¹) como 100 %.

Como pode ser observado na Tabela 12, as amostras apresentaram valores de pH entre 4,6 e 8,7. Nesta faixa de pH não é esperado alteração do comportamento da atrazina e nem dos constituintes do solo (matéria orgânica e minerais) no processo de sorção, visto que, tanto a matéria orgânica, como os minerais constituintes, permanecem com a mesma carga nesta faixa de pH, sendo a matéria orgânica e a caulinita presentes na forma aniônica, e a hematita, goethita e gibbsita na forma catiônica. Além disso, a maior sorção

de atrazina ocorre em pH próximo ao valor de pK_a da atrazina (1,70), conforme constatado na literatura para um estudo com sedimentos (TAO e TANG, 2004). Wang *et al.* (2011) observaram que em pH acima de 4,00 ocorre um decréscimo de sorção de atrazina por ácidos húmicos e humina. Abate e Masini (2005) observaram sorção praticamente constante de atrazina em uma faixa de pH de 2,4 a 7,5, utilizando como sorvente o argilomineral vermiculita saturado com potássio e modificada pela incorporação de hexadeciltrimetil-amônio. Desta forma, os diferentes valores de pH obtidos entre as amostras, não foram considerados relevantes para a interpretação dos resultados

As isotermas de sorção apresentaram coeficientes de correlação satisfatórios, com valores entre 0,8332 e 0,9998, demonstrando bom ajuste com a isoterma de Freundlich. As constantes de Freundlich, K_f e $1/n$ fornecem informações importantes sobre o processo de sorção. K_f está relacionado com a capacidade de sorção e $1/n$ está relacionado com a energia associada no processo de sorção (WEBER *et al.*, 1992). Quando $1/n = 1$ indica sorção linear, a energia de sorção é igual para todos os sítios. $1/n > 1$ pode ser interpretado como forte atração intermolecular dentro das camadas sorventes e penetração do soluto no sorvente. Desta forma, pode-se inferir que as interações da atrazina com as frações argila_{H₂O₂} e argila_{desf} do Latossolo – HB, argila_{H₂O₂} do Nitossolo – HA, AN e argila_{OF} do Chernossolo – HB, podem ser consideradas fortes ($1/n > 1$). Quando $1/n$ é menor que 1, o que foi observado para todas as amostras de solos (Tabela 11), ocorre a diminuição da energia de sorção com o aumento da concentração da superfície. Neste caso, a mobilidade do herbicida no solo pode aumentar com o aumento da concentração do mesmo (SITE, 2001).

Na Tabela 12 foi observado que para as amostras de solos e para a fração AN, foram obtidos valores de K_f mais elevados para os horizontes A, demonstrando influência da matéria orgânica na capacidade de sorção, o que está de acordo com a literatura (WANG *et al.*, 2011; PRADO, *et al.*, 2014). Ao comparar as amostra das frações AN e argila_{H₂O₂}, era esperado menor valor de K_f para a argila_{H₂O₂}, visto que, a atrazina tem grande afinidade pela matéria orgânica, porém, para o horizonte B do Latossolo foi observado o inverso, aumento no valor de K_f para a amostra após a eliminação da matéria orgânica (argila_{H₂O₂}). Este aumento no valor de K_f pode ser explicado por possível liberação de sítios de sorção dos minerais, os quais poderiam estar bloqueados pela matéria orgânica (KETROT *et al.*, 2013).

Em relação às frações minerais (argila_{desf} e argila_{OF}), os valores de K_f com exceção para os horizontes A do Latossolo e do Chernossolo, ficaram muito similares entre as

amostras, o que sugere que as diferenças na constituição mineralógica (Tabela 5) não influenciaram na capacidade de sorção. Os maiores valores de K_f para as frações minerais do Chernossolo – HA podem ser explicados pelo teor mais elevado de carbono orgânico em todas as frações desta amostra.

Além das constantes de Freundlich, o coeficiente de partição K_d pode ser utilizado para avaliar o processo de sorção (HERWIG *et al.*, 2001). O coeficiente K_d foi calculado pela equação 6. Para a comparação dos coeficientes de partição entre as amostras, foi considerado C_e como $0,05 \text{ mg L}^{-1}$, que é a concentração mais baixa do presente estudo (Dick *et al.*, 2010). O valor mais baixo foi escolhido considerando questões ambientais, visto que é mais provável que concentrações menores do herbicida estejam presentes no solo. O valor de Q_s para esta concentração foi calculado pelas respectivas equações da reta, obtidas pelas isotermas de Freundlich. Na Figura 47 são apresentadas as principais correlações entre o K_d e as características dos solos.

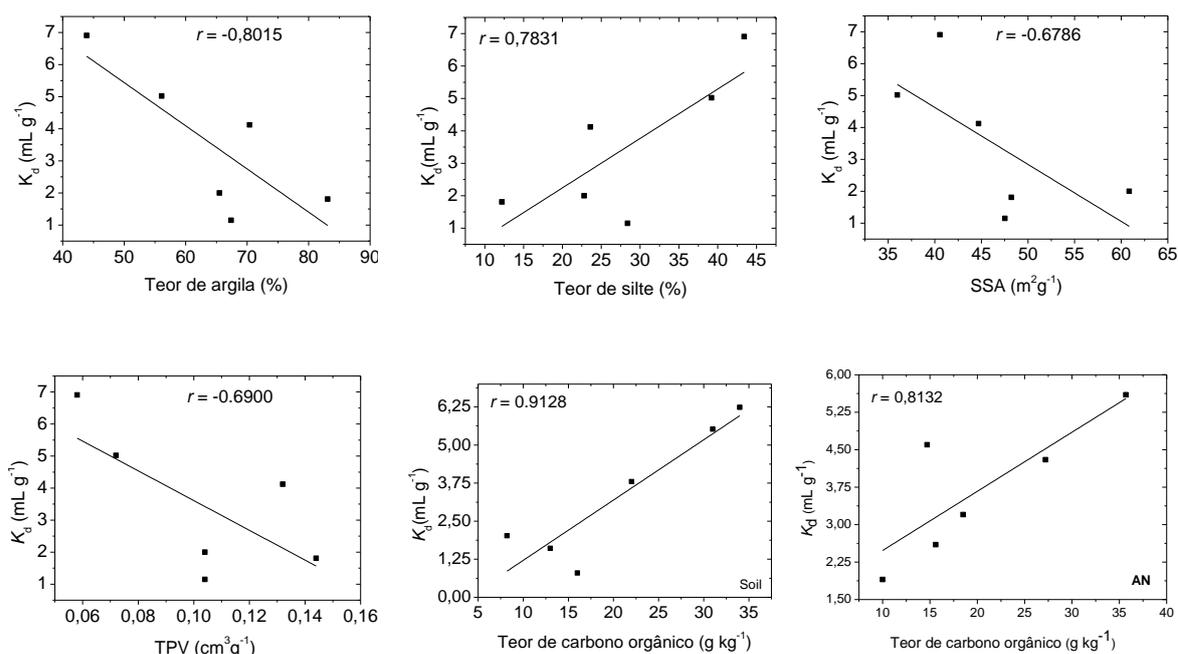


Figura 47. Principais correlações de Pearson entre o valor de K_d , obtido a partir da sorção de atrazina, e as características dos solos.

A correlação de Pearson (r) é classificada como forte, moderada ou fraca, e os valores divergem ligeiramente na literatura. Uma forte correlação é considerada para r entre 0,5 e 1,0, moderada correlação para r entre 0,3 e 0,49 e fraca correlação para r entre 0,1 e 0,29 (COHEN, 1988).

Como observado na Figura 47, foi obtida forte correlação positiva entre o K_d e o teor de carbono orgânico, o que já era esperado, com base nos resultados anteriores. Além da correlação com o carbono, foram obtidas correlações entre o K_d e outras características dos solos (argila, silte, SSA e TPV), sendo obtidas correlações negativas para a argila, SSA e TPV, e positiva para o silte.

Coefficientes de correlação de Pearson entre outras características dos solos e o carbono também foram avaliadas, sendo obtidas correlações negativas para a argila, SSA e TPV (-0,9043, -0,7433 e -0,8438, respectivamente) e correlação positiva para o silte (0,9468), ambas as correlações, entre o K_d e as características dos solos e entre o carbono e as características dos solos, tiveram a mesma tendência, sugerindo que todas as correlações obtidas são associadas com o teor de carbono. Singh *et al.* (2014) também obtiveram correlação negativa entre o K_d e o teor de argila e entre o teor de argila e o teor de carbono, porém observaram menores coeficientes de correlação.

Na Figura 48 é apresentada a análise multivariada PCA com as principais características da fração argila_{H₂O₂} (teores de carbono, goethita, hematita e gibbsita) e os parâmetros de sorção (K_d , K_f e $1/n$). Inicialmente foram considerados outros parâmetros como a SSA, TPV e teor de caulinita, no entanto, foram excluídos da PCA por não demonstrarem influenciar na separação das amostras.

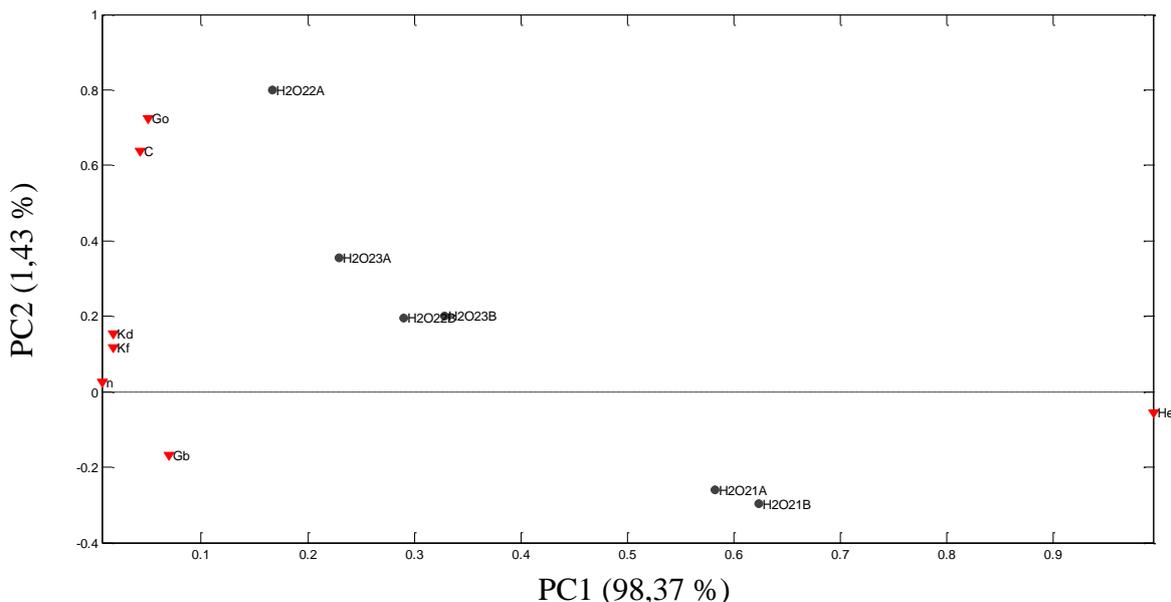


Figura 48. Gráfico de *scores* da PC1 X PC2 para a fração argila_{H₂O₂}, considerando as principais características das amostras e os parâmetros de sorção. Go: goethita, C: carbono, n: 1/n, Ct: Caulinita, He: hematita, Gb: gibbsita. Latossolo, Chernossolo e Nitossolo são representados pelos números 1, 2 e 3 respectivamente; A (horizonte A), B (horizonte B). 2 variáveis latentes.

A PC1 e PC2 juntas explicaram 99,8 % da variância. Como observado na Figura 48, as amostras foram separadas pela PC2, sendo que na parte inferior do gráfico de *scores* estão as amostras com maior teor de hematita e de gibbsita, as quais apresentaram o menor valor de K_d entre as frações argila_{H₂O₂} (Tabela 12) e na parte superior do gráfico estão as amostras com maior teor de goethita e de carbono orgânico.

Os resultados obtidos a partir da PCA sugerem que para as frações argila_{H₂O₂}, tanto o carbono orgânico como os minerais, influenciam no processo de sorção. De acordo com Clausen *et al.* (2001), nas amostras com baixo teor de carbono, a fase inorgânica tem grande importância no processo de sorção. Os resultados indicam que o aumento do teor de gibbsita e de hematita na fração argila_{H₂O₂} diminui a sorção de atrazina.

Na Figura 49 são apresentados os valores de K_d para todas as amostras de solos e para as suas frações de argila.

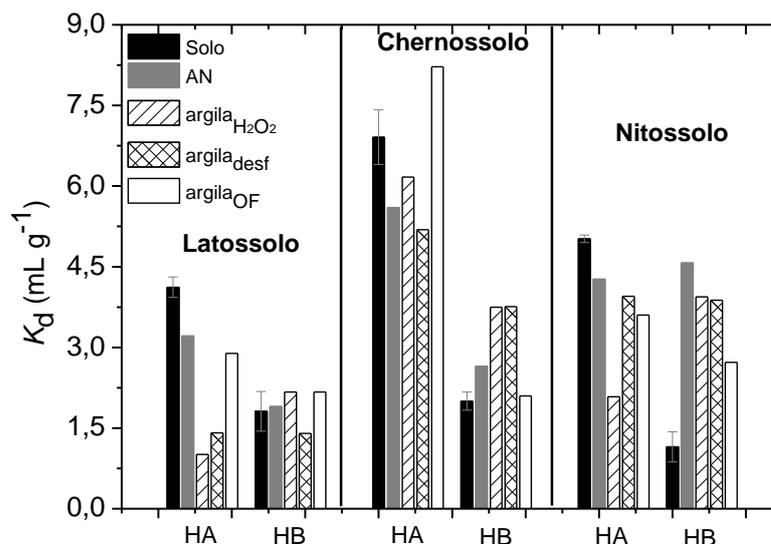


Figura 49. Valores de K_d para os solos e para as suas frações de argila, obtidos a partir da sorção de atrazina. A concentração inicial de equilíbrio da atrazina considerada foi de $0,050 \text{ mg L}^{-1}$. Q_s foi calculado utilizando as equações das retas obtidas pelas isotermas de Freundlich para cada amostra.

Como pode ser visto na Figura 49, as amostras de solos e as frações AN apresentaram maiores valores de K_d para os horizontes A (com exceção para a fração AN do Nitossolo), o que está de acordo com o maior teor de carbono orgânico nestas amostras. A correlação entre o K_d e o teor de carbono é evidente na Figura 47.

Conforme verificado na Tabela 4, a fração de AN apresentou maior teor de carbono orgânico, em comparação com as amostras de solos para o Latossolo – HB, Chernossolo – HA e Chernossolo – HB. Desta forma, para estas amostras, eram esperados maiores valores de K_d para a fração AN. Entretanto, o Chernossolo - HA apresentou comportamento inverso, ou seja, maior K_d para a amostra de solo em relação a fração AN. Uma possível explicação é a ocorrência de interação física do herbicida em microporos nos grãos de quartzo das frações silte e areia desta amostra de solo. O comportamento diferente para as amostras provenientes do horizonte B provavelmente seja devido ao menor teor de silte e maior teor de argila nestas amostras, o que reduz o efeito do silte e da areia no processo de sorção. Outros trabalhos em que foi observada a contribuição da fração silte no processo de sorção de atrazina foram de Wang e Keller (2009) e Huang *et al.* (2015). Wang e Keller (2009) obtiveram valores de K_f para a fração silte de 1,1 a 3,2, e Huang *et al.* (2015) de 0,07 a 2,99.

Após o tratamento com H_2O_2 seria esperada a diminuição do valor de K_d , devido a afinidade da atrazina com o carbono orgânico, mas as amostras Latossolo – HB e

Chernossolo (HA e HB) apresentaram comportamento inverso, provavelmente para estas amostras, após a eliminação do carbono, tenha ocorrido a liberação de sítios ativos dos minerais, os quais poderiam estar bloqueados pela interação com o carbono. A interação entre os minerais e a matéria orgânica em amostras de solos foi constatada por Ahangar *et al.* (2008). Outra possível explicação para o Chernossolo - HA, em que foi eliminado baixo teor de carbono, é o ataque por H_2O_2 ter ocorrido preferencialmente na matéria orgânica de baixa massa molar e com maior superfície com carga negativa (ácidos fúlvicos). A matéria orgânica remanescente com maior massa molar (humina) apresenta mais sítios hidrofóbicos de sorção (AHANGAR *et al.*, 2008) e conseqüentemente aumenta a afinidade por atrazina. Para a interpretação dos resultados obtidos para as frações argila_{desf} e argila_{OF} foram considerados os teores de carbono, caulinita, gibbsita, hematita e goethita.

Em relação às frações argila_{desf}, o Latossolo possui alto teor de gibbsita e de hematita, o que pode explicar o menor valor de K_d obtido para esta amostra e está de acordo com a PCA (Figura 48). A diminuição da sorção de atrazina com o aumento do teor de gibbsita pode ocorrer devido à interação do mineral com a matéria orgânica da amostra (SPOSITO, 2008), o que diminui a quantidade de sítios ativos para a sorção de atrazina. A matéria orgânica mostra indícios de sorver preferencialmente em superfícies de argilas aluminosas (MAYER *et al.*, 2004). Além disso, a matéria orgânica e oxi-hidróxidos de metais, como a gibbsita, podem revestir a argila do solo e diminuir a afinidade da superfície mineral por atrazina (LAIRD *et al.* 1994). O maior K_d para o Chernossolo – HA pode estar associado ao seu alto teor de carbono (Tabela 4) e com a ausência de gibbsita na amostra. Para as amostras Chernossolo - HB e Nitossolo (HA e HB) foram obtidos valores similares de K_d , e assim, a mica e os minerais de estrutura 2:1 (esmectita e clorita) presentes no Chernossolo parecem não influenciar na sorção de atrazina. A sorção de atrazina em esmectita foi observada por muitos autores e explicada pela sua grande área superficial, capacidade de troca catiônica e devido a sua estrutura 2:1, que confere mais sítios de superfície silanol disponíveis (CLAUSEN *et al.*, 2001). No entanto, a sorção de atrazina em esmectitas é dependente da densidade de cargas (GILCHRIST *et al.*, 1993 ; MUDHOO e GARG, 2011), podendo variar de 0 a 100 % (LAIRD *et al.*, 1994). Outras condições favoráveis para a sorção de atrazina em esmectita foram discutidas por Mudhoo e Garg (2011).

Para as frações argila_{OF} foram observados dois efeitos do carbono que podem auxiliar no processo de sorção: *i*) teor de carbono, *ii*) neutralização de cargas positivas dos óxidos de ferro. Como a matéria orgânica do solo tem carga negativa em pH superior a 3

(SPARKS, 2003), pode neutralizar cargas positivas da hematita e da goethita por interação organo-mineral. Na faixa de pH natural de solos tropicais e subtropicais (4-7), os grupos ferrol (Fe-OH), se encontram predominantemente na forma protonada ($-\text{FeOH}_2^{+0,5}$) (HANKE, 2015).

A alta sorção observada para o Chernossolo – HA pode ser explicada pelo elevado teor de carbono na amostra ($16,7 \text{ g kg}^{-1}$), que tem efeito direto na sorção e efeito indireto, neutralizando a carga positiva dos óxidos de ferro.

As amostras que apresentaram maior K_d para a fração argila_{desf} em comparação com a fração argila_{OF}, também apresentaram maior teor de carbono para a argila_{desf}, e assim a maior afinidade por atrazina para a fração argila_{desf} pode estar relacionada com o maior teor de carbono.

A interação entre a atrazina e os minerais de argila não é bem compreendida e assim, foram observadas algumas divergências e informações complementares na literatura. Como por exemplo, a sorção de atrazina na caulinita, não foi observada por Polati *et al.* (2006) e nem no presente trabalho. Porém é de conhecimento que as superfícies não carregadas (caulinita e gibbsita) podem interagir com a atrazina pela combinação de ligação hidrofóbica e ligação de van der Waals (LAIRD e KOSKINEN, 2011). Provavelmente a ligação de atrazina ocorre nos grupos silanol da caulinita (CLAUSEN *et al.*, 2001), envolvendo a hidrólise da atrazina (DAVIES e JABEEN, 2003).

Devido à heterogeneidade da fração argila podem ocorrer interações entre os constituintes, o que dificulta a interpretação dos dados. Na Figura 50 são apresentados os valores de K_d para as diferentes concentrações iniciais de atrazina, para as amostras de solos e para as suas frações de argila.

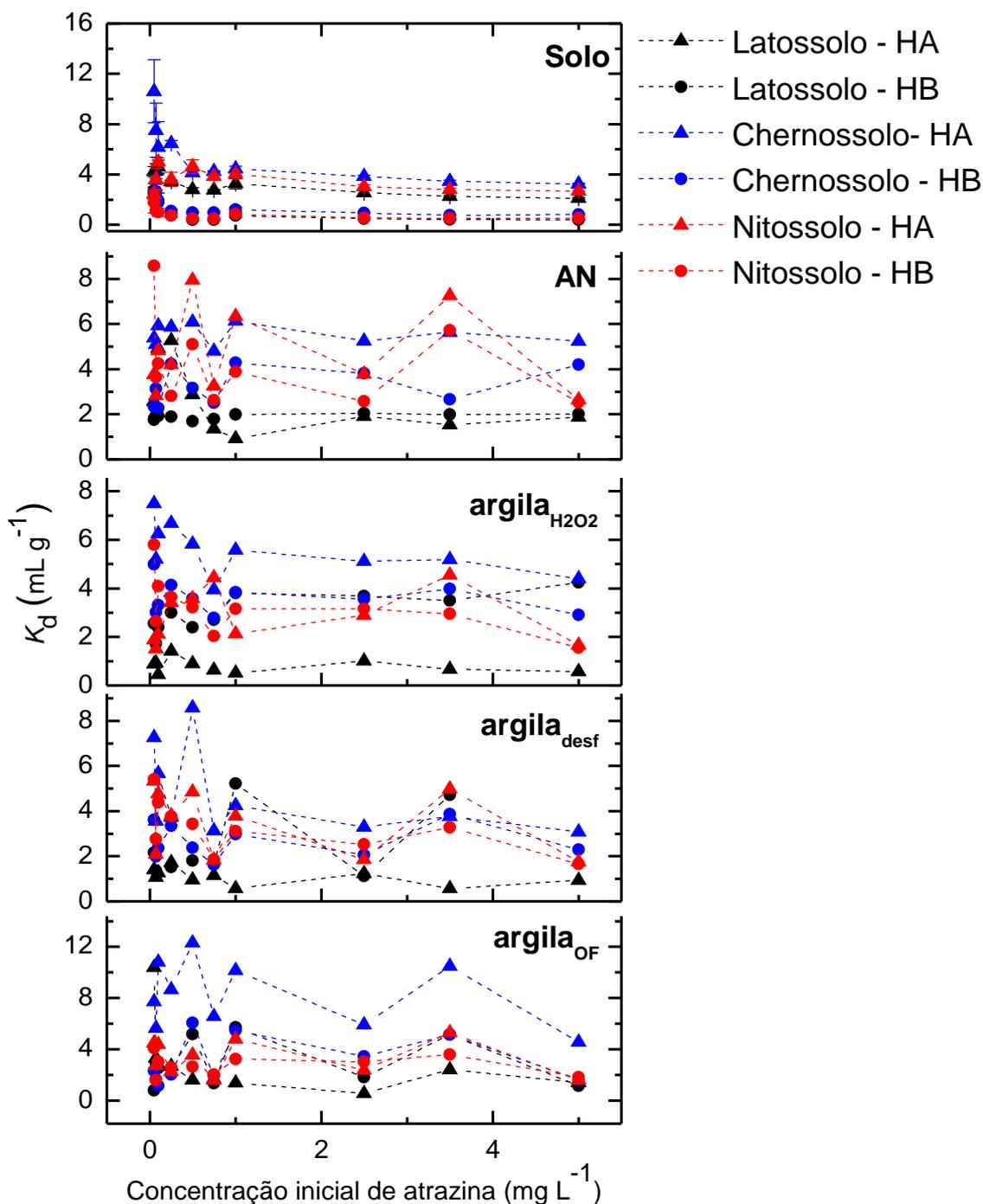


Figura 50. Variação do valor de K_d em função da concentração inicial de atrazina. Tempo de contato: 12 horas. $n = 3$ para as amostras de solos. $n = 2$ para as frações de argila.

A interpretação do processo de sorção em amostras de solos é complexa devido a sua constituição heterogênea, o que pode sobrepor os efeitos dos constituintes no processo de sorção. Na Figura 50 é observado que os valores de K_d foram mais elevados e tem maior variabilidade para as concentrações iniciais de atrazina inferiores a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Desta forma, o K_{oc} será avaliado para as concentrações iniciais de atrazina de $0,05$ e $1,00 \text{ mg L}^{-1}$.

Os resultados foram obtidos normalizando o K_d para o teor de carbono orgânico total, calculados pela equação 7 e apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Valor de K_{OC} para as amostras de solos e suas frações de argila, obtidos a partir da sorção de atrazina.

Solos	K_{OC} (mL g ⁻¹)				
	Solo	AN	argila _{H2O2}	argila _{desf}	argila _{OF}
Latossolo – HA ^a	191 ± 9	173	208	NR ^c	1204
Latossolo – HB ^a	220 ± 45	190	710	452	482
Chernossolo – HA ^a	201 ± 15	157	212	692	492
Chernossolo – HB ^a	149 ± 13	167	691	637	808
Nitossolo – HA ^a	162 ± 2	158	231	760	1440
Nitossolo – HB ^a	71 ± 18	313	1083	1049	1295
Fator de variação^d	1,2	2,0	5,2	2,3	2,7
Latossolo – HA ^b	121 ± 4	108	160	NR ^c	625
Latossolo – HB ^b	68 ± 9	190	1097	903	533
Chernossolo – HA ^b	112 ± 3	148	167	480	431
Chernossolo – HB ^b	75 ± 3	218	619	424	1154
Nitossolo – HA ^b	106 ± 3	162	286	519	1080
Nitossolo – HB ^b	37 ± 3	224	722	703	1238
Fator de variação^d	1,1	2,1	6,8	2,1	2,9

^a Considerando a concentração de equilíbrio de 0,05 mg L⁻¹; ^b Considerando a concentração de equilíbrio de 1,00 mg L⁻¹; ^c Não realizado, ^d Relação entre o maior e o menor valor de K_{OC} .

Para as amostras de solos, o fator de variação foi calculado considerando apenas as amostras com teor de carbono superior a 2 %. Em amostras com teor de carbono inferior a 2 % é esperada maior influência da fase mineral para a sorção, e geralmente o fator de variação do K_{OC} é maior (WANG e KELLER, 2009).

A variação do K_{OC} entre as amostras de solos (Tabela 13) indica diferença na natureza química da matéria orgânica constituinte das mesmas ou contribuição da fração mineral no processo de sorção (INOUE *et al.*, 2006; WANG e KELLER, 2009). O baixo fator de variação do K_{OC} obtido para as amostras de solos sugere que o carbono orgânico foi o constituinte de maior influência para o processo de sorção, para as amostras de solos com teor de carbono superior a 2 %. Para as frações de argila, foi observado aumento no fator de variação do K_{OC} , demonstrando que os minerais passam a ter maior importância na interação com a atrazina. A maior influência dos minerais para a sorção nestas amostras, pode ser explicada pelo baixo teor de carbono, inferior a 2 % (WANG e KELLER, 2009).

Os valores apresentados na Tabela 13, com exceção para a amostra Nitossolo – HB estão dentro da faixa de K_{OC} obtidos por Oliveira Jr., Koskinen e Ferreira (2001) em

estudos de sorção de atrazina com amostras de solos brasileiros. O valor obtido para Nitossolo – HB ficou próximo ao menor valor obtido pelos autores.

5.6.5. Isotermas de dessorção

O processo de dessorção pode ser definido como o inverso do processo de sorção, ou seja, ocorre a liberação de íons ou moléculas da fase sólida para a solução (THOMPSON e GOYNE, 2012). Na Figura 51 são apresentadas as isotermas de dessorção para as amostras de solos.

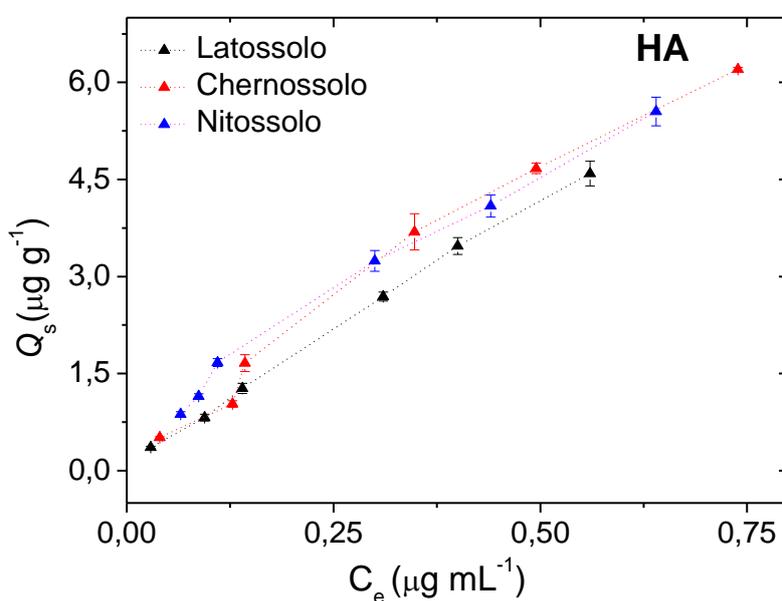


Figura 51. Isotermas de dessorção de atrazina em amostras de solos, horizonte A. Concentração inicial de atrazina de 0,25 a 5,00 mg L^{-1} , tempo de contato de 24 h, em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} , $n = 3$.

As isotermas de dessorção fornecem informações importantes quando comparadas com as isotermas de sorção. Os desvios entre as isotermas de sorção e de dessorção são conhecidos como efeito de histerese e ocorrem devido à presença de constituintes que podem dificultar o processo de dessorção, sendo o equilíbrio alcançado mais lentamente em relação ao observado para o processo de sorção. A matéria orgânica e os argilominerais são exemplos de constituintes que dificultam o processo de dessorção (SITE, 2001; DENG, *et al.*, 2010). Ao comparar as Figuras 44 e 51, são observados desvios entre as isotermas, mostrando indícios de histerese.

As isotermas de dessorção obtidas para as amostras do HB apresentaram menor linearidade, comparadas com as isotermas do HA, assim, não foram apresentadas. Ao comparar as isotermas de dessorção das amostras do HA com as amostras do HB, foi observado que as amostras do HA permaneceram com maior quantidade de atrazina sorvida após o processo de dessorção. Este fato está relacionado com a maior sorção do herbicida para o HA, ao passo que para o HB a quantidade de atrazina sorvida no início do processo de dessorção já era menor (Tabela 12).

O efeito de histerese no processo de sorção / dessorção de atrazina em solos é amplamente relatado na literatura e as explicações mais comuns foram: heterogeneidade da superfície, ligações covalentes com a superfície do solo, hidrólise da atrazina e aprisionamento de moléculas em micro e mesoporos (HERWIG *et al.*, 2001; SITE, 2001; WANG e KELLER, 2009; DENG *et al.*, 2010). Os resultados obtidos no presente trabalho não são suficientes para sugerir um possível mecanismo de dessorção, mas podem fornecer informações importantes a partir dos parâmetros de Freundlich. Na Tabela 14 são apresentadas as constantes Freundlich e a percentagem de dessorção para amostras de solos e para as suas frações de argila.

Tabela 14. Parâmetros obtidos pela equação de Freundlich, a partir da dessorção de atrazina.

Solos	Amostras	K_f ($\mu\text{g}^{1-1/n} \text{cm}^{3/n} \text{g}^{-1}$)	$1/n$	r^2	Dessorção (%)	IH
Latossolo - HA	Solo	$7,3 \pm 0,3$	$0,88 \pm 0,06$	0,9984	29-38	1,04
	AN	90,0	3,30	0,8328	14-80	3,93
	argila _{H₂O₂}	a	a	a	a	a
	argila _{desf}	20,3	0,92	0,8898	9-20	1,02
	argila _{OF}	6,8	0,71	0,9337	16-55	0,90
Latossolo - HB	Solo	20 ± 9	$1,1 \pm 0,2$	0,9337	20-80	1,83
	AN	a	a	a	a	a
	argila _{H₂O₂}	22,2	0,76	0,9749	6-22	0,51
	argila _{desf}	a	a	a	a	a
	argila _{OF}	15,0	1,04	0,9786	24-31	1,04
Chernossolo - HA	Solo	$8,6 \pm 0,4$	$0,85 \pm 0,05$	0,9954	25-37	1,06
	AN	11,8	0,46	0,9163	1-20	0,47
	argila _{H₂O₂}	9,50	0,44	0,9678	1-25	0,48
	argila _{desf}	a	a	a	a	a
	argila _{OF}	18,50	0,91	0,8750	13-26	0,95
Chernossolo - HB	Solo	10 ± 2	$0,9 \pm 0,1$	0,6024	13-50	1,18
	AN	8,70	0,65	0,8956	7-34	0,59
	argila _{H₂O₂}	19,50	0,94	0,9110	14-28	0,97
	argila _{desf}	10,0	0,44	0,7922	7-25	0,51
	argila _{OF}	20,0	0,81	0,9320	11-25	0,72
Nitossolo - HA	Solo	$8,0 \pm 0,5$	$0,76 \pm 0,02$	0,9595	24-36	0,88
	AN	14,4	0,80	0,8533	11-26	0,80
	argila _{H₂O₂}	a	a	a	a	a
	argila _{desf}	30,0	0,83	0,8174	4-18	0,94
	argila _{OF}	9,20	0,42	0,8989	9-14	0,47
Nitossolo - HB	Solo	a	a	a	7-55	a
	AN	14,0	0,70	0,6685	7-21	0,79
	argila _{H₂O₂}	21,0	0,79	0,4200	3-22	0,92
	argila _{desf}	a	a	a	a	a
	argila _{OF}	11,3	0,49	0,8759	3-14	0,50

^avalores não informados devido a falta de ajuste pela isoterma de Freundlich ou por não ter sido observada a dessorção no período de 24 horas. IH: índice de histerese (relação entre o valor de $1/n$ obtido por dessorção e o valor de $1/n$ obtido por sorção).

A porcentagem de dessorção foi calculada com base na quantidade de atrazina sorvida no processo de sorção, considerando como 100 % a dessorção de toda a atrazina sorvida. As isotermas de dessorção apresentaram coeficientes de correlação satisfatórios, demonstrando bom ajuste utilizando o modelo de Freundlich para a maioria das amostras, com exceção para a amostra Chernossolo – HB e para as frações AN e argila_{H₂O₂} do Nitossolo - HB. A amostra de solo Nitossolo - HB não se ajustou à isoterma de Freundlich e algumas frações de argila não apresentaram dessorção no tempo de contato de 24 h. A ausência de dessorção pode ser associada com ligação irreversível ou com a presença de constituintes que dificultam o processo de dessorção (SITE, 2001; DENG, *et al.*, 2010).

O valor do IH menor que 1 indica ocorrência de histerese, e pode ser um indicativo de ligação irreversível com o herbicida (WANG e KELLER, 2009). Entretanto para alguns

autores, valor de IH entre 0,7 e 1,0 indica ausência de histerese e apenas valores inferiores a 0,7 indicam ocorrência de histerese (PERUCHI *et al.*, 2015). Em relação às amostras de solos (Tabela 14), somente o horizonte A do Nitossolo apresentou histerese ($IH < 1$), sendo que esta amostra possui teor intermediário de argila e de carbono orgânico em relação às demais amostras (Tabela 4). Isso indica a importância tanto da argila como do carbono orgânico para a ocorrência do efeito de histerese (amostras com teor relativamente baixo de argila ou de carbono orgânico podem apresentar ligação mais fraca com a atrazina).

Efeitos de histerese mais pronunciados ($IH < 0,7$) foram observados para as frações de argila, AN (Latosolo – HB, Chernossolo – HA e Chernossolo – HB), argila_{H2O2} (Chernossolo – HA), argila_{desf} (Chernossolo – HB) e argila_{OF} (Nitossolo – HA e Nitossolo – HB). Wang e Keller (2009) também obtiveram maior efeito de histerese para a fração argila em comparação com as amostras de solos. Os autores atribuíram esse aumento de histerese na fração argila ao carbono orgânico associado com esta fração e à sua histerese estrutural mais elevada, ou seja, a ocorrência de histerese devido ao aprisionamento do herbicida sorvido dentro de microporos. Para Laird *et al.* (1994) ocorre o processo de quimissorção entre a atrazina e a argila. As conclusões dos autores reforçam os resultados obtidos no presente trabalho.

Apesar do efeito de histerese ser indício de ligação forte com a atrazina e de possíveis ligações irreversíveis, uma histerese aparente pode ocorrer se o processo de dessorção for muito lento (PERUCHI *et al.*, 2015). Desta forma, os resultados obtidos permitem a comparação entre as amostras no período de contato de 24 horas, entretanto, não permitem fazer afirmações em relação à reversibilidade das interações. Períodos superiores a 24 horas podem ser necessários para ocorrer maior dessorção.

5.6.6. Sorção e dessorção de atrazina em amostras de solos e as consequências ambientais

Herbicidas que possuem polaridade suficiente para serem moderadamente solúveis em água podem ter mobilidade considerável em fase aquosa (McBride, 1994). Desta forma, a atrazina com solubilidade de 33 mg L⁻¹ estará na solução do solo e poderá ser lixiviada, sendo que a quantidade a ser lixiviada é dependente das características do solo, as quais interferem no grau de afinidade com a atrazina.

Neste sentido, uma informação importante para os estudos de risco ambiental é a estimativa do potencial de lixiviação (parâmetro GUS e parâmetro LIX), que foram calculados pelo coeficiente de partição da fração orgânica (K_{OC}) (GUSTAFSON, 1989;

OLIVEIRA JR., KOSKINEN e FERREIRA, 2001; WAUCHOPE *et al.*, 2002; SPADOTTO, 2002). Na Tabela 15 são apresentados os parâmetros GUS e LIX, ambos considerando o tempo de meia vida da atrazina de 60 dias (VIDAL E MEROTTO JR., 2001), calculados pelas equações 8 e 9, respectivamente.

Tabela 15. Parâmetros GUS e LIX para a sorção de atrazina em amostras de solos.

Solos	GUS	LIX
Latossolo – HA	3,10 ± 0,04	0,11 ± 0,01
Latossolo – HB	3,0 ± 0,2	0,08 ± 0,04
Chernossolo – HA	3,0 ± 0,1	0,10 ± 0,02
Chernossolo – HB	3,2 ± 0,1	0,20 ± 0,03
Nitossolo – HA	3,20 ± 0,01	0,150 ± 0,004
Nitossolo – HB	3,8 ± 0,2	0,4 ± 0,1

O índice GUS com valor acima de 2,8 indica potencial de lixiviação (GUSTAFSON, 1989) e o índice LIX acima de zero indica algum grau de lixiviação, sendo máximo quando LIX é igual a 1 (SPADOTTO, 2002). Como observado na Tabela 15, todos os solos apresentaram potencial de lixiviação para a atrazina, sendo o Nitossolo – HB o mais lixiviável e o Latossolo – HB o menos lixiviável, de acordo com o índice LIX. Os resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Oliveira Jr., Koskinen e Ferreira (2001), em estudos de sorção de atrazina com amostras de solos brasileiros.

Para a obtenção dos dados apresentados na Tabela 15 foi considerado o $t_{1/2}$ da atrazina de 60 dias, valor médio encontrado na literatura, no entanto, como já mencionado anteriormente, este valor pode variar dependendo das características do solo e de condições ambientais, como o clima e ação microbiana. O $t_{1/2}$ também pode variar com a profundidade do solo (OLIVEIRA JR. *et al.*, 2013).

Na Tabela 16 são apresentados os $t_{1/2}$ obtidos considerando GUS igual a 2,8, ou seja, o $t_{1/2}$ limite para a atrazina ser considerada como não lixiviável nas respectivas amostras de solos.

Tabela 16. Tempo de meia vida obtido para a atrazina em amostras de solos, considerando GUS igual a 2,8.

Solos	$t_{1/2}$ (dias)
Latossolo – HA	43
Latossolo – HB	49
Chernossolo – HA	45
Chernossolo – HB	34
Nitossolo – HA	36
Nitossolo – HB	20

Para $t_{1/2}$ superiores aos apresentados na Tabela 16, a atrazina apresenta potencial de lixiviação para as respectivas amostras de solos, de acordo com o parâmetro GUS.

Apesar de todos os solos em estudo terem apresentado potencial de lixiviação, existem algumas peculiaridades observadas pelos parâmetros de Freundlich e que serão abordadas.

Valores inferiores de K_f e de K_d para o HB em relação ao HA foram observados para todas as amostras de solos, demonstrando que todos os solos em estudo lixivariam facilmente a atrazina não retida pelo HA. Desta forma, um parâmetro importante de ser avaliado para a aplicação do herbicida, é a profundidade do horizonte A, provavelmente, em solos com horizonte A menos profundo, seja mais fácil de ocorrer lixiviação de atrazina.

Entre os solos em estudo, o Latossolo apresentou menor afinidade pela atrazina, considerando o valor de K_f e as baixas porcentagens de sorção para esta amostra. Consequentemente, o Latossolo apresentou maior risco de contaminação de águas subterrâneas. A ocorrência de histerese para o Nitossolo – HA (Tabela 14) demonstra indícios de forte ligação com a atrazina. Ligações fortes do herbicida com o solo apresentam menor risco de lixiviação, evitando assim a contaminação das águas subterrâneas em um primeiro momento, no entanto, em longo prazo essas ligações podem resultar em dessorção gradual como relatado por Vonberg *et al.* (2014).

5.7. Determinação de diuron em amostras de extratos de solos por LC

5.7.1. Parâmetros analíticos

Os parâmetros analíticos considerados para a avaliação do método utilizado a partir da curva analítica realizada em triplicata com as concentrações de diuron de 0,05 a 1,00 mg L⁻¹ (Figura 52) foram: LOD, LOQ, RSD e linearidade.

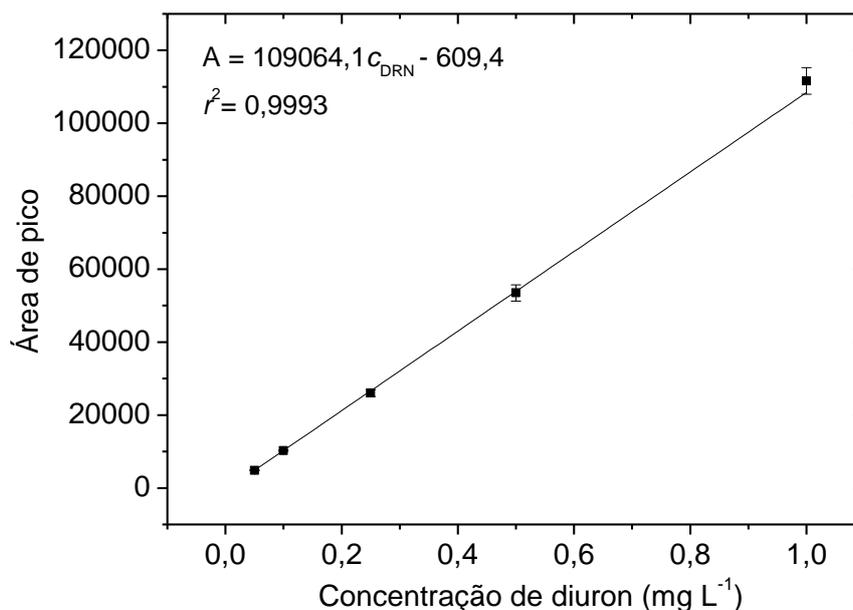


Figura 52. Curva analítica para a determinação do diuron. A = área de pico, c_{DRN} = concentração de diuron, $n = 3$. Os resultados representam a média das três curvas. $\lambda = 250$ nm.

Como pode ser observado na Figura 52, foi obtido coeficiente de determinação satisfatório (r^2 0,9993). Os valores de LOD e LOQ foram calculados de acordo com as equações 11 e 12, respectivamente. Foram obtidos LOD de $0,0062$ mg L⁻¹, LOQ de $0,020$ mg L⁻¹ e RSD máximo de 4,10 % para a concentração de $0,50$ mg L⁻¹.

Foram verificados dois comprimentos de onda de máxima absorção, $\lambda = 211$ e 250 nm, no entanto foi escolhido $\lambda = 250$ nm, devido aos menores desvios analíticos e aos valores de LOD e LOQ mais baixos. Na Figura 53 constam os cromatogramas das amostras de extratos de solos (provas em branco), comparando com o cromatograma de uma solução padrão de diuron na concentração de $0,25$ mg L⁻¹.

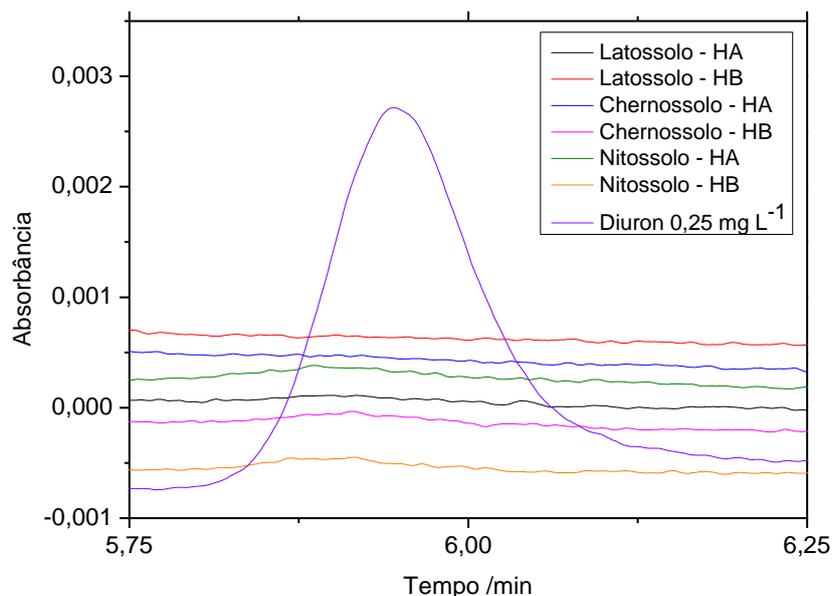


Figura 53. Cromatogramas das amostras de extratos de solos, comparando com o cromatograma de uma solução de diuron. Coluna Kromasil 100-5C18, fase móvel 40:60 (água:acetonitrila, v/v). HA: horizonte A, HB: horizonte B. $\lambda = 250$ nm.

Com as condições analíticas utilizadas foi obtido um tempo de retenção de 5,90 minutos. Na Figura 53 pode ser verificado que as amostras de extratos de solos não apresentaram interferentes com absorção na região do pico observado para o diuron ($\lambda = 250$ nm).

5.7.2. Recuperação de diuron em amostras de extratos de solos

A possível interação entre a solução de diuron e os filtros de seringa de nylon e de Teflon[®] foi avaliada previamente. Foram filtradas alíquotas de aproximadamente 1,00 mL de solução padrão de diuron nas concentrações de 1,00 e 30,0 mg L⁻¹ para o filtro de nylon e de 1,00 mg L⁻¹ para o filtro Teflon[®], realizado em triplicata, utilizando um mesmo filtro para cada replicata.

Foram observadas perdas em torno de 75 e 10 % (1^o e 3^o replicata, respectivamente) para a concentração de 1,00 mg L⁻¹ e de 62 e 5 % (1^o e 3^o replicata, respectivamente) para a concentração de 30,0 mg L⁻¹, com o filtro de nylon. Com o filtro de Teflon[®] foram observadas perdas em torno de 7,0 e 0,60 % (1^o e 3^o replicata, respectivamente), para a concentração de 1,00 mg L⁻¹. Com ambos os filtros foi verificado que a maior perda foi para a 1^o replicata, o que demonstra indícios de que os sítios de sorção dos filtros vão

saturando com a filtração de volumes maiores. De acordo com os resultados obtidos, foi indicativo que a membrana de nylon apresentou interação significativa com o diuron.

Além dos testes realizados com a solução padrão de diuron, também foram realizados testes para a filtração de extratos de solos, obtidos após o processo de sorção de diuron. Os valores de RSD obtidos para a concentração inicial de diuron de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ foram de 60 e 0,77 %, para as membranas de nylon e Teflon[®], respectivamente, sendo que os estudos foram realizados em triplicata. Desta forma, todas as filtrações posteriores foram realizadas com a membrana de Teflon[®].

Na Tabela 17 são apresentadas as recuperações de diuron em amostras de extratos de solos, realizadas em triplicata.

Tabela 17. Recuperação de diuron em amostras de extratos de solos.

Solos	Concentração de diuron adicionado (mg L^{-1})	Recuperação (%)
Latossolo-HA	0,050	94 ± 8
	0,075	102 ± 1
	4,00	100,4±0,6
	30,0	104±6
Latossolo-HB	0,050	94±9
	0,075	105±2
	4,00	100,2±0,5
	30,0	104,2±0,8
Chernossolo-HA	0,050	104±6
	0,075	105±1
	4,00	100,6±0,4
	30,0	105,2±0,6
Chernossolo-HB	0,050	94±3
	0,075	102±2
	4,00	100,7±0,4
	30,0	106±3
Nitossolo-HA	0,050	89±2
	0,075	105,1±0,9
	4,00	101±2
	30,0	109±5
Nitossolo-HB	0,050	96±2
	0,075	105±1
	4,00	101±1
	30,0	100,7 ^a

^a Não foi calculado o desvio por ter sido realizado em duplicata.

Foram obtidas recuperações entre 89 e 109 %, como observado na Tabela 17, o que demonstrou que o nível de interferência foi pouco pronunciado para as determinações de diuron nas amostras de extratos de solos. Desta forma, foi possível conduzir os estudos sem a necessidade de etapas adicionais para extrair o analito da matriz.

5.8. Interação de diuron com amostras de solos e com suas respectivas frações de argila

5.8.1. Isoterma de sorção de diuron em amostras de solos e em suas frações de argila

O tempo de contato para os estudos de sorção do diuron em amostras de solos foi estabelecido com base na literatura. Inoue *et al.* (2004) e Cáceres-Jensen *et al.* (2013) observaram que a sorção do diuron em amostras de solos ocorre em duas etapas, sendo uma rápida e uma lenta. Nos estudos de Inoue *et al.* (2004), aproximadamente 80 % da sorção do diuron ocorreu na etapa rápida, nos primeiros 30 minutos e Cáceres-Jensen *et al.* (2013) observaram aumento de sorção nos primeiros 15 minutos e sorção muito lenta após este período. A sorção em duas etapas pode ocorrer devido a presença de diferentes tipos de sítios de sorção na amostra (matéria orgânica e minerais, por exemplo), podendo também estar associada com a disponibilidade dos sítios de sorção, de forma que a etapa rápida de sorção ocorre em sítios mais disponíveis (INOUE *et al.*, 2004). Liu *et al.* (2010) em estudos de sorção de diuron em amostras de solos com características distintas, observaram que em 12 horas o equilíbrio tinha sido atingido para todas as amostras, assim como observado por González-Pradas *et al.* (1998). Com base nesses antecedentes da literatura, o tempo de contato de 12 horas foi adotado no presente trabalho.

Estudos de sorção variando o pH não foram realizados por ser de interesse obter resultados com as amostras em condições próximas às ambientais, assim como já discutido para a atrazina. A diminuição do pH pode favorecer a sorção do diuron, como observado por Liu *et al.* (2010) ao comparar a sorção do herbicida em amostras de solos em pH 5,7 e 9. Os autores ainda observaram que as amostras com maior teor de matéria orgânica, são menos susceptíveis a variabilidade de sorção em função do pH, provavelmente devido ao efeito tampão que a matéria orgânica exerce no solo. No entanto, Liyanage *et al.* (2006) não observaram influencia significativa do pH no processo de sorção do diuron em amostras de solos.

Na Figura 54 são apresentadas as isotermas de sorção do diuron com todas as amostras de solos em estudo.

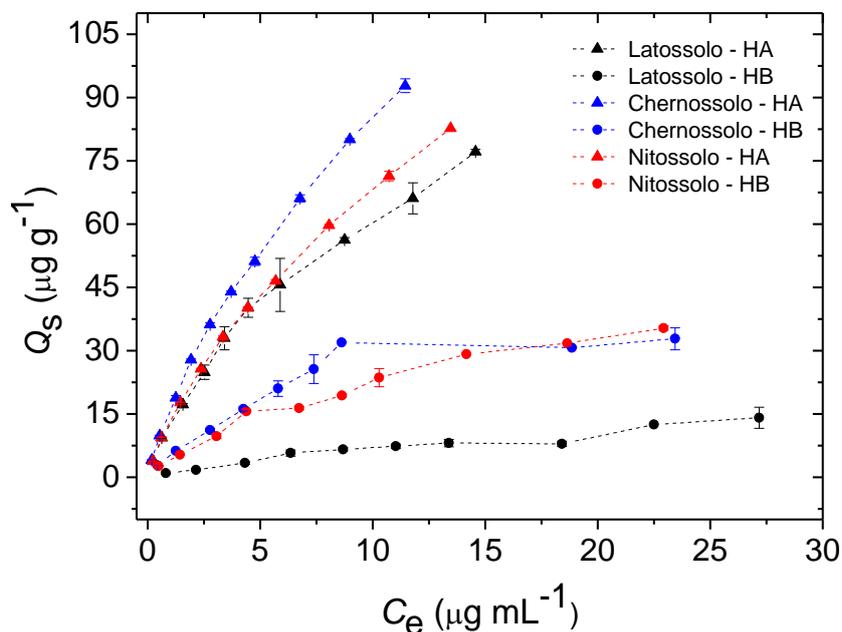


Figura 54. Isotermas de sorção de diuron em amostras de solos. Solução de diuron nas concentrações iniciais de $1,00 \mu\text{g mL}^{-1}$ a $30,0 \mu\text{g mL}^{-1}$, tempo de contato de 12 h. Q_s é a razão entre a massa de diuron sorvida e a massa de solo, C_e é a concentração de equilíbrio de diuron em solução.

Como observado na Figura 54, as isotermas de sorção das amostras provenientes do horizonte A apresentaram maior quantidade de diuron sorvido, demonstrando uma grande influência da matéria orgânica no processo de sorção, o que está de acordo com Dick *et al.* (2010) e Singh *et al.* (2014). Para as amostras do horizonte A foi observado que mesmo para a concentração mais elevada ($30,0 \mu\text{g mL}^{-1}$), os sítios de sorção não foram saturados, demonstrando tendência em continuar a sorção em concentrações mais altas, as quais não foram estudadas por se aproximarem da solubilidade do diuron (42 mg L^{-1}). Para as amostras do horizonte B, foi observado que a quantidade de diuron sorvida ficou praticamente constante com o aumento da concentração da solução (condição estabelecida a partir de Q_s igual a $30,0 \mu\text{g g}^{-1}$ para as amostras Chernossolo e Nitossolo), demonstrando que provavelmente os sítios de sorção se aproximaram da saturação.

A indicação de dosagem do diuron depende do plantio, variando de $0,25$ a $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de solo (NORTOX, 2016), sendo adotado no presente estudo a faixa de 5 a 150 mg kg^{-1} de solo. Não foi possível realizar estudos com concentrações de diuron inferiores a 5 mg kg^{-1} , devido ao herbicida possuir alta afinidade com as amostras de solos.

A sorção elevada dificultaria a determinação do herbicida na solução de equilíbrio, por resultar em concentração muito baixa, próxima ou inferior ao LOQ ($0,020 \text{ mg L}^{-1}$). Na Figura 55 são apresentadas as isotermas obtidas para as frações de argila, com exceção para o Latossolo - HA, para as frações argila desta amostra não foram realizados estudos de sorção / dessorção.

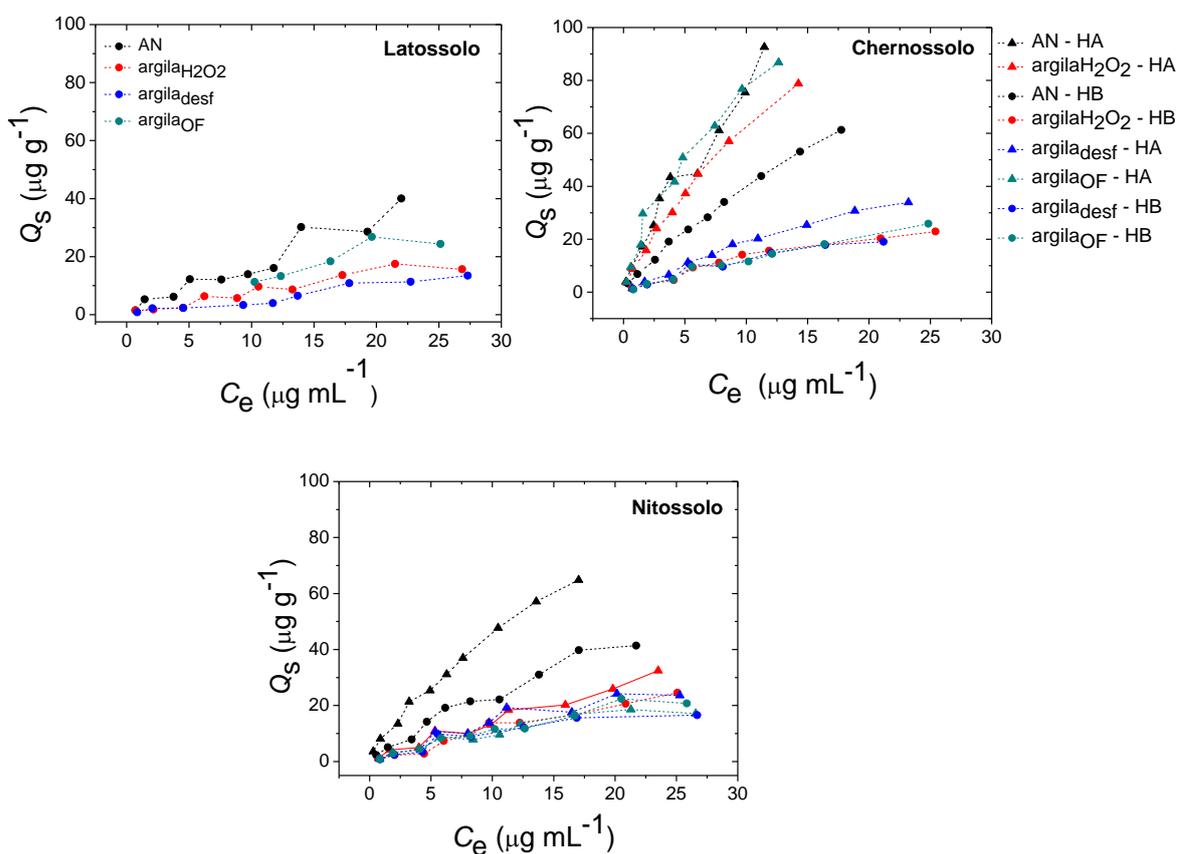


Figura 55. Isotermas de sorção de diuron em amostras da fração argila. Concentração inicial de diuron de $1,00$ a $30,00 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$, $n = 2$.

Como as frações $\text{argila}_{\text{desf}}$ e $\text{argila}_{\text{OF}}$ apresentam diferentes constituições mineralógicas, a primeira constituída majoritariamente por caulinita e gibbsita e a segunda por goethita e hematita, seria esperado um comportamento diferente no processo de sorção entre as amostras. Esta diferença esperada não foi confirmada, como pode ser observado nas Figuras 55 B e 55 C. Tendências no processo de sorção associadas com a mineralogia também não foram observadas. A maior sorção de diuron com as frações AN, $\text{argila}_{\text{H}_2\text{O}_2}$ e $\text{argila}_{\text{OF}}$ provenientes do Chernossolo – HA; AN do Nitossolo – HA e HB podem estar relacionadas com o maior teor de carbono orgânico nestas amostras (Tabela 4). Na Figura

56 constam as mesmas isotermas apresentadas na Figura 55, mas comparando as frações semelhantes provenientes das seis amostras de solos.

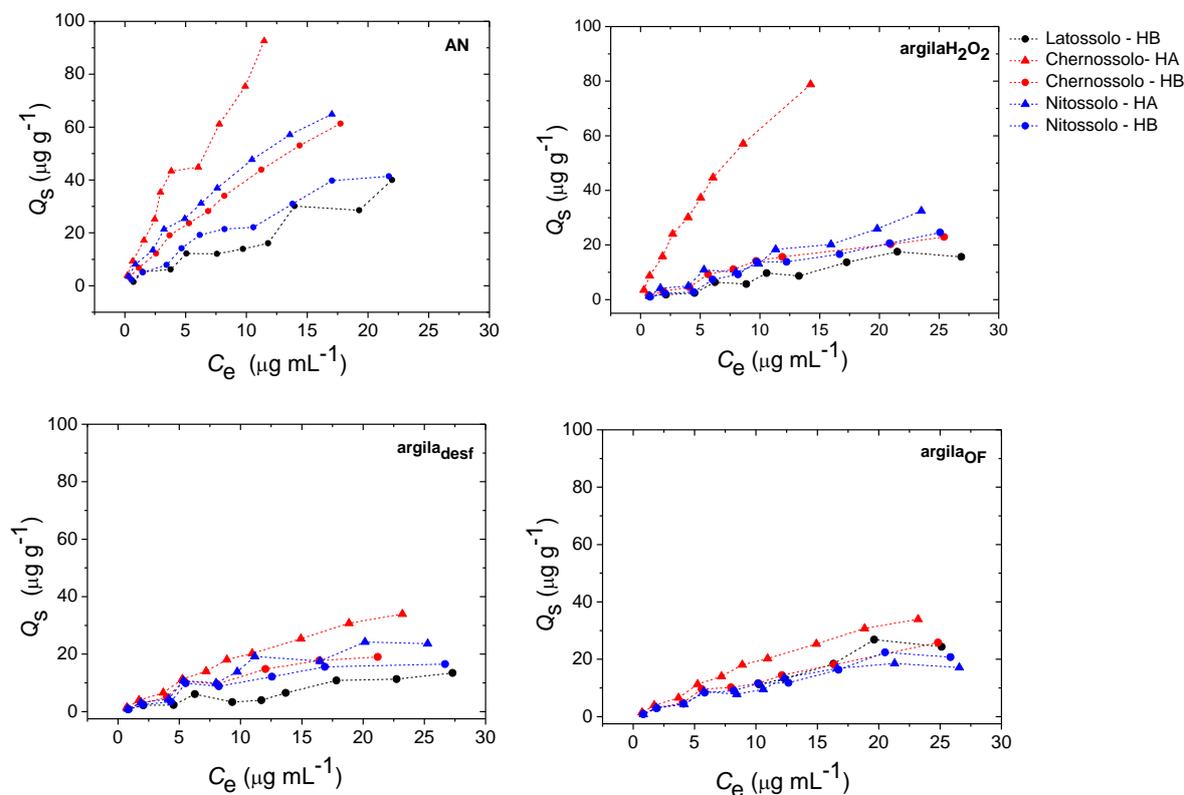


Figura 56. Isotermas de sorção de diuron em frações de argila, para comparação entre as frações semelhantes provenientes das seis amostras de solos. Concentração inicial de diuron de 1,00 a 30,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, $n = 2$.

Isotermas de sorção semelhantes foram obtidas comparando as mesmas frações de argila proveniente de amostras de solos diferentes (Figura 56), com exceção para as frações AN e argila H_2O_2 do Chernossolo – HA e para a fração AN do Latossolo – HB, o que provavelmente está relacionado com o teor de carbono orgânico, elevado para as frações AN e argila H_2O_2 do Chernossolo – HA e baixo para a fração AN do Latossolo – HB. A semelhança entre as isotermas das frações iguais, provenientes de amostras diferentes, demonstra que a ausência de goethita no Latossolo e de gibbsita no Chernossolo e a presença de minerais do tipo 2:1 no Chernossolo influenciaram pouco nas isotermas de sorção do diuron. Índícios de baixa afinidade do diuron por argilominerais foram observados por outros autores em estudos com a caulinita (POLATI *et al.*, 2006), esmectita (ARAUJO *et al.*, 2012), vermiculita e montmorilonita (REZENDE *et al.*, 2011).

5.8.2. Parâmetros de Freundlich e o coeficiente de partição

Na Tabela 18 são apresentados os parâmetros de Freundlich, a porcentagem de sorção e o pH das amostras de solos e de suas respectivas frações de argila.

Tabela 18. Parâmetros de Freundlich obtidos a partir das isotermas de sorção do diuron em amostras de solos e em suas frações de argila.

Solos	Amostras	$K_f (\mu\text{g}^{1-1/n} \text{cm}^{3/n} \text{g}^{-1})$	$1/n$	r^2	Sorção (%) ^a	pH ^a
Latossolo - HA	Solo	12 ± 1	0,71±0,02	0,9966	51-76	5,93
	AN	NR	NR	NR	NR	4,72
	argila _{H₂O₂}	NR	NR	NR	NR	5,35
	argila _{desf}	NR	NR	NR	NR	6,95
	argila _{OF}	NR	NR	NR	NR	7,11
Latossolo - HB	Solo	1,10 ± 0,01	0,77±0,04	0,9631	8-19	5,98
	AN	2,50	0,85	0,9286	21-40	5,34
	argila _{H₂O₂}	1,30	0,77	0,8902	9-30	5,44
	argila _{desf}	0,90	0,76	0,9008	6-17	6,60
	argila _{OF}	1,15	0,99	0,8532	16-40	7,93
Chernossolo-HA	Solo	15,8 ± 0,2	0,750 ± 0,003	0,9974	62-82	6,08
	AN	13,20	0,77	0,9882	60-79	7,33
	argila _{H₂O₂}	10,10	0,80	0,9962	52-70	6,70
	argila _{desf}	2,10	0,92	0,9882	23-31	6,96
	argila _{OF}	14,00	0,77	0,9694	58-79	7,38
Chernossolo-HB	Solo	5,8 ± 0,5	0,620± 0,002	0,9980	22-56	5,88
	AN	6,60	0,77	0,9959	41-64	4,70
	argila _{H₂O₂}	2,00	0,80	0,9683	15-30	4,63
	argila _{desf}	1,60	0,87	0,9594	15-28	6,63
	argila _{OF}	1,50	0,91	0,9767	17-32	7,50
Nitossolo-HA	Solo	12,9 ± 0,2	0,74 ± 0,01	0,9980	55-77	5,57
	AN	8,55	0,72	0,9949	49-56	6,36
	argila _{H₂O₂}	2,00	0,86	0,9566	20-34	5,40
	argila _{desf}	1,50	0,92	0,9450	16-29	6,46
	argila _{OF}	1,40	0,86	0,9392	11-25	8,74
Nitossolo-HB	Solo	4,5 ± 0,4	0,69±0,02	0,9983	24-53	6,23
	AN	3,70	0,81	0,9818	28-46	4,98
	argila _{H₂O₂}	1,10	0,97	0,9544	11-22	5,28
	argila _{desf}	1,20	0,91	0,9135	11-28	6,20
	argila _{OF}	1,30	0,92	0,9693	14-23	8,00

^a pH determinado em solução de CaCl₂ 0,010 mol L⁻¹. NR: não realizado.

A porcentagem de sorção foi calculada pela diferença entre a concentração de diuron adicionado (1,00 a 30,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$) e a concentração de diuron na solução de equilíbrio, considerando a concentração de diuron adicionado como 100 %.

Os ajustes das isotermas pela equação de Freundlich foram satisfatórios, com r^2 variando de 0,8532 a 0,9983, como observado na Tabela 18, demonstrando que a isoterma

de Freundlich é adequada para representar o processo de sorção de diuron com as amostras de solos em estudo e com suas respectivas frações de argila.

Todas as amostras apresentaram isoterma do tipo L ($1/n < 1$), o que indica moderada afinidade das amostras com o diuron e condições favoráveis de sorção, ou seja, não há forte competição do solvente por sítios de sorção (GONZÁLEZ-PRADAS *et al.*, 1998; SITE, 2001; LIU *et al.*, 2010). Além disso, o valor de $1/n$ inferior a 1 indica que com o aumento da concentração inicial do herbicida em solução, diminui a porcentagem de sorção, devido a possível diminuição do número de sítios disponíveis para a sorção (INOUE *et al.*, 2006). Os valores de $1/n$ obtidos são comparáveis com a literatura para amostras de solos. Inoue *et al.* (2006) obtiveram valores entre 0,75-0,79 e Wang e Keller (2009) entre 0,63-1,00.

A maior porcentagem de sorção obtida foi para o Chernossolo – HA (82 %), para a concentração inicial de diuron de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ e a porcentagem mais baixa de sorção foi para o Latossolo – HB (8 %), para a concentração inicial de diuron de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$. Estas amostras possuem o teor mais elevado e o mais baixo de carbono orgânico, respectivamente. Para todas as amostras foi observada redução na porcentagem de sorção ao eliminar a matéria orgânica ($\text{argila}_{\text{H}_2\text{O}_2}$), o que está de acordo com a importância da matéria orgânica para a retenção de diuron no solo, já observada na Figura 54. Na Figura 57 é apresentada a variação do K_d em função da concentração inicial de diuron.

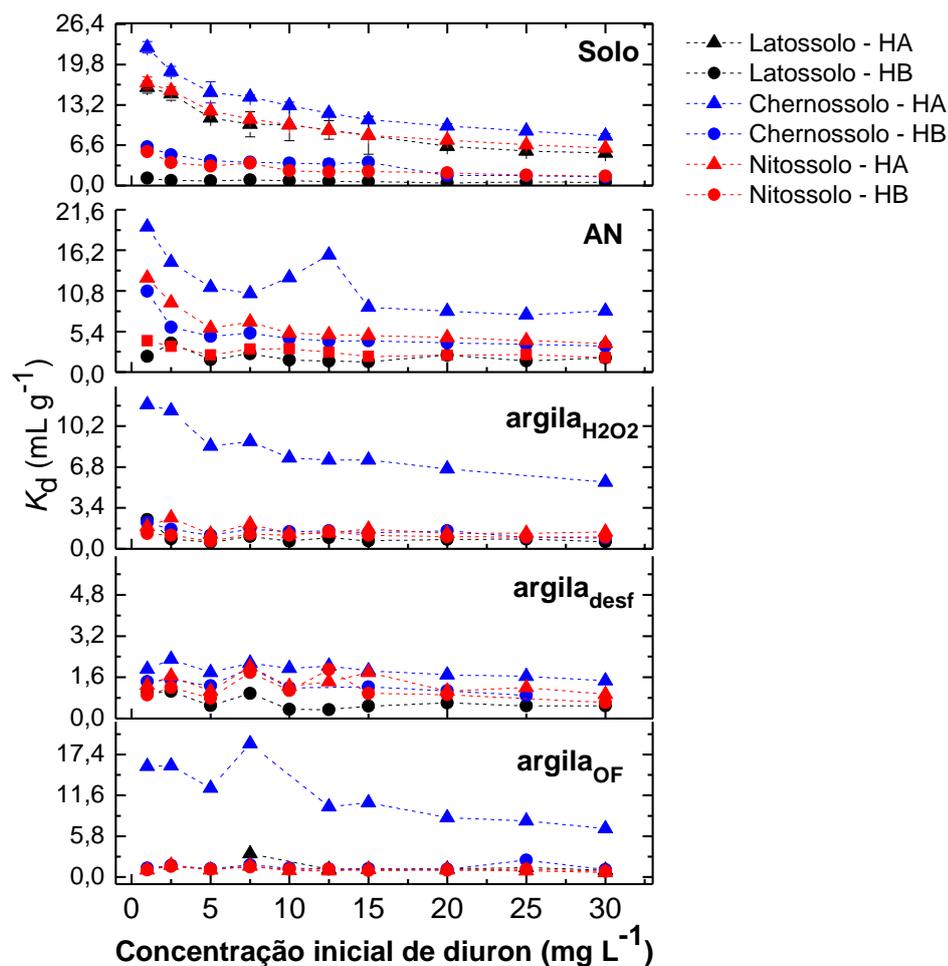


Figura 57. Variação do K_d em função da concentração inicial de diuron.

Como pode ser observado na Figura 57, a maior variabilidade do K_d em função da concentração inicial de diuron, ocorre para as amostras de solos e para a fração AN. Para as demais frações de argila, o K_d permanece praticamente constante, com exceção para o Chernossolo – HA. O comportamento diferente para esta amostra, provavelmente está associado com o maior teor de carbono orgânico, em comparação com as outras amostras. Os resultados observados sugerem que amostras com baixo teor de carbono, apresentam menor variação do K_d com o aumento da concentração do diuron em solução.

Como o K_d varia de forma diferente para cada amostra, para a comparação entre os resultados, foi calculado o valor de K_d para a concentração de equilíbrio de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$. O valor de K_d para C_e igual a $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ é igual ao parâmetro K_f (K_d foi calculado para esta concentração por ser a primeira concentração da isoterma) e assim este parâmetro será discutido a seguir. Os valores de K_f obtidos estão de acordo com outros trabalhos da literatura (GONZÁLEZ-PRADAS *et al.*, 1998; INOUE *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2010). Na Figura 58 são apresentados os valores de K_d para todas as amostras.

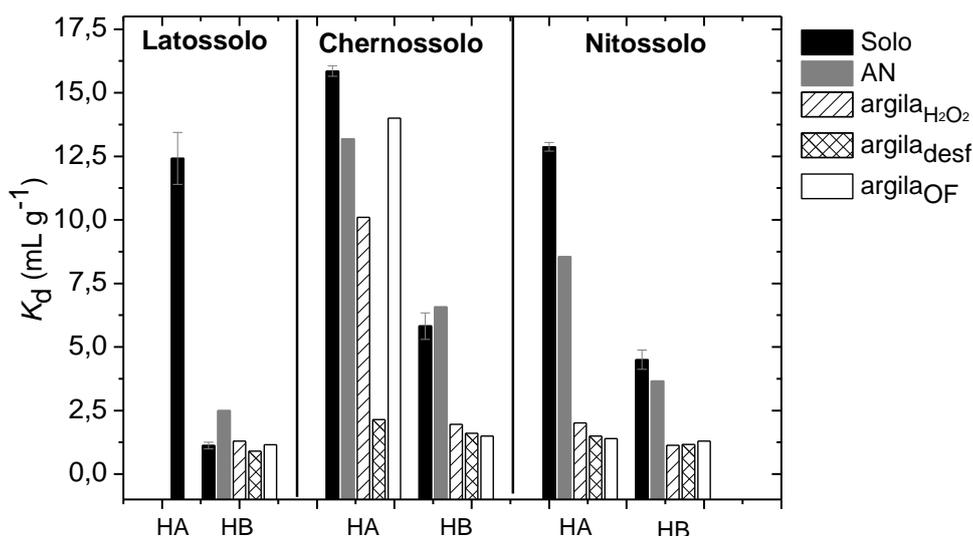


Figura 58. Valores de K_d para os solos e para as suas frações de argila, obtidos a partir da sorção de diuron. Considerando a concentração de diuron na solução de equilíbrio de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, Q_s foi calculado utilizando as equações das retas obtidas pelas isotermas de Freundlich, para cada amostra.

A redução do K_d após o tratamento com H_2O_2 e o seu menor valor para o horizonte B (horizonte com menor teor de carbono orgânico), para todas as amostras em estudo (Figura 58), está de acordo com a importância da matéria orgânica para o processo de sorção do diuron, o que já foi observado por outros autores (AHANGAR *et al.*, 2008; LIU *et al.*, 2010).

Os valores de K_d para as frações $\text{argila}_{\text{H}_2\text{O}_2}$, $\text{argila}_{\text{desf}}$ e $\text{argila}_{\text{OF}}$, com exceção para o Chernossolo – HA, ficaram muito semelhantes, não sendo possível correlacionar o K_d com a constituição mineralógica das amostras.

A diminuição do K_d para a fração AN em relação as amostras de solos pode ser melhor explicada com base no K_{OC} (Tabela 19), que é a forma mais utilizada para expressar a sorção de herbicidas não iônicos, como o diuron, em amostras de solos.

Tabela 19. Valor de K_{OC} para as amostras de solos e para as suas frações de argila, obtidos a partir da sorção de diuron.

Solos	K_{OC} (mL g ⁻¹)				
	Solo	AN	argila _{H₂O₂}	argila _{desf}	argila _{OF}
Latossolo – HA	575±47	NR	NR	NR	NR
Latossolo – HB	137±16	250	419	290,0	255,6
Chernossolo – HA	462±6	370	345	285,3	838,3
Chernossolo – HB	434±39	423	364	272,9	576,9
Nitossolo – HA	415±5	314	220	294,2	548,0
Nitossolo – HB	276±23	252	306	314	610
Fator de variação	1,4	1,7	1,9	1,2	3,3

NR: não realizado. Fator de variação: relação entre o maior e o menor valor de K_{OC} .

Como observado na Tabela 19, o valor de K_{OC} variou entre as amostras. A variação do valor de K_{OC} para diferentes amostras de solos pode ser explicada devido à afinidade do diuron ser dependente da composição química da matéria orgânica, a qual provavelmente é diferente entre as amostras. Outra explicação é a possível ocorrência de interação entre a matéria orgânica e os minerais constituintes do solo, o que diminui os sítios de sorção da matéria orgânica (AHANGAR *et al.*, 2008; SMERNIK e KOOKANA, 2015). Como existe uma grande variabilidade na mineralogia dos solos, esta interação não ocorre da mesma forma para todos os solos.

As amostras Chernossolo – HA e Nitossolo – HA, apresentaram diminuição do K_{OC} de 20 e 25 %, respectivamente, para as amostras da fração de AN, em comparação com as amostras de solos. Provavelmente, na fração de AN ocorra maior interação entre os minerais e a matéria orgânica, o que torna os sítios de sorção da matéria orgânica menos disponíveis para interagir com o diuron.

As amostras apresentaram redução do K_{OC} após o tratamento com H₂O₂, com exceção do Latossolo – HB e Nitossolo – HB, demonstrando que para a maioria das amostras, a matéria orgânica remanescente interagiu mais com os minerais do que antes do tratamento. O aumento do valor de K_{OC} para as frações argila_{desf} e principalmente para a argila_{OF}, pode estar associado com liberação de sítios de sorção.

Os baixos fatores de variação do K_{OC} (Tabela 19), com exceção para a fração argila_{OF}, assim como o valor de K_d praticamente igual para as diferentes frações de argila (Figura 58), demonstram que os minerais influenciam pouco na sorção de diuron, sendo o carbono, o principal responsável pela sorção.

Os valores de K_{OC} obtidos para as amostras de solos (Tabela 19) estão próximos aos valores encontrados na literatura. Smernik e Kookana (2015) obtiveram valores entre 55 e

912, em estudos com 34 amostras de solos. Nas Figuras 59 e 60 são apresentadas as correlações de Pearson entre o K_d e os parâmetros do solo e das frações minerais.

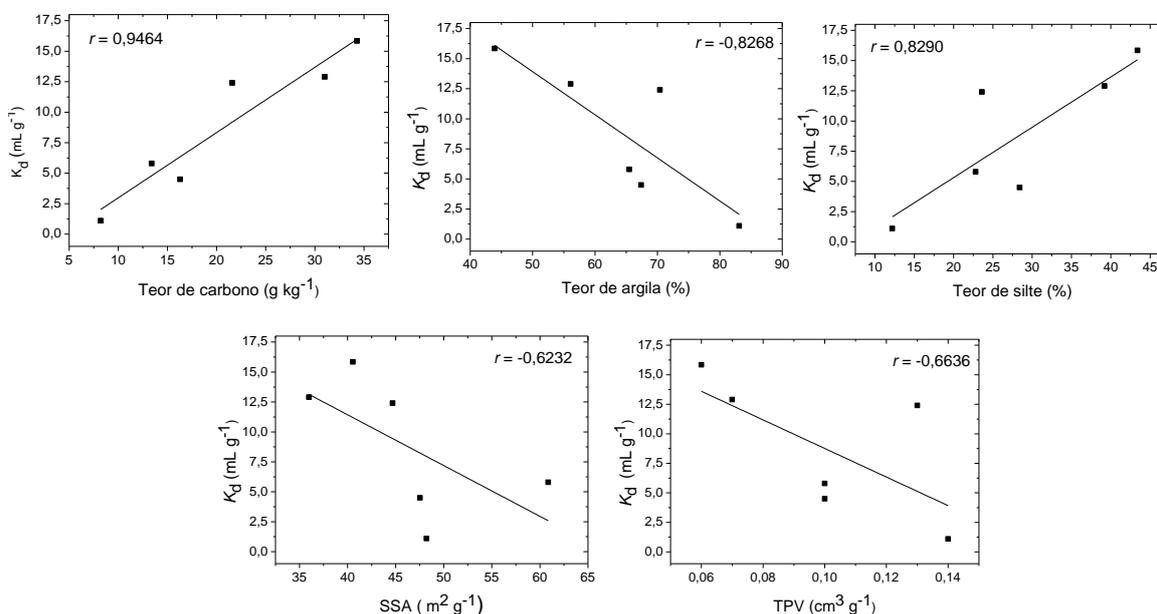


Figura 59. Principais correlações de Pearson entre o K_d e as características dos solos, para a sorção de diuron.

Como observado na Figura 59, foi obtido um valor expressivo de correlação de Pearson entre o K_d e o carbono orgânico. Todos os ajustes ficaram semelhantes com os obtidos para a atrazina (Figura 47). Também foram verificadas correlações entre o valor de K_d e os parâmetros pH, CTC e teor de areia, sendo obtidos $r = -0,3035$ (correlação fraca), $r = 0,4402$ (correlação moderada) e $r = 0,3848$ (correlação moderada), respectivamente (PERUCHI *et al.*, 2015). Na Figura 60 são apresentadas as principais correlações de Pearson para as frações de argila.

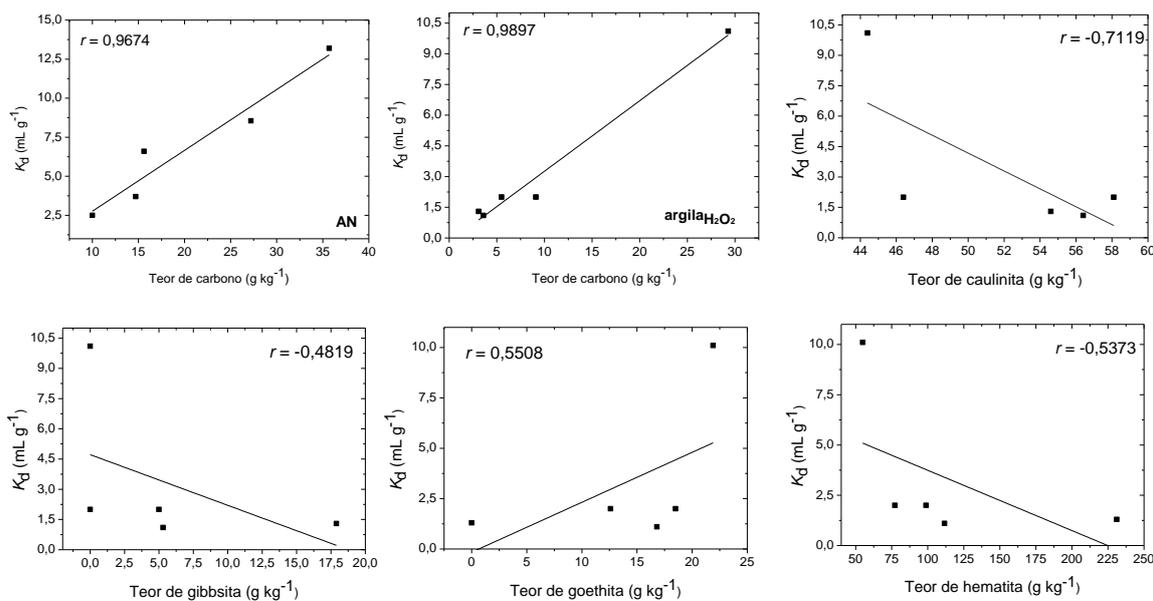


Figura 60. Principais correlações de Pearson entre o K_d e os parâmetros das frações argila, obtidos a partir da sorção de diuron.

Como observado na Figura 60, foi obtida forte correlação entre o K_d e o teor de carbono orgânico. Em relação aos minerais, como já discutido para a atrazina no item 5.6.4, não foi possível afirmar se as correlações obtidas estão relacionadas de fato com os minerais ou com o carbono orgânico remanescente nas respectivas frações.

5.8.3. Isotermas de dessorção do diuron com as amostras de solos e com suas frações de argila

A dessorção é importante por fornecer informações sobre a mobilidade do herbicida no solo. No período de dessorção de 24 horas, foi observado que uma grande quantidade do herbicida permaneceu sorvida. Tempos maiores de dessorção provavelmente propiciariam maior dessorção do diuron. As isotermas de dessorção obtidas com as amostras de solos são apresentadas na Figura 61.

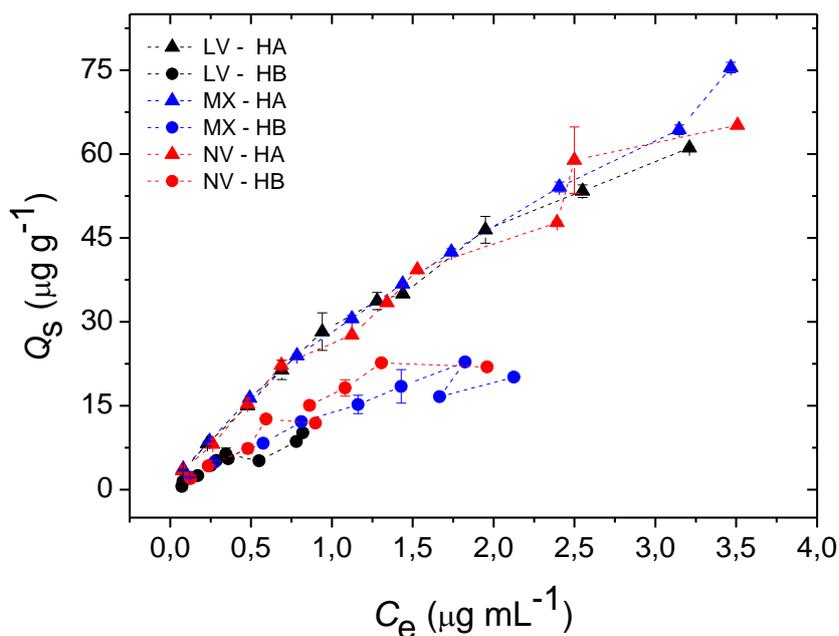


Figura 61. Isotermas de dessorção de diuron obtidas para as amostras de solos. Tempo de contato de 24 h, concentração inicial de diuron no processo de sorção de 1,00 a 30,0 mg L⁻¹. Os experimentos foram efetuados em triplicata.

Como observado na Figura 61, as isotermas de dessorção entre amostras provenientes do horizonte A e entre as amostras provenientes do horizonte B, ficaram relativamente semelhantes, demonstrando que as diferentes características das amostras (carbono orgânico, textura e mineralogia) não influenciaram no processo de dessorção. A pequena diferença observada entre os horizontes A e B, está associada com o menor teor do herbicida sorvido nas amostras do horizonte B durante o processo de sorção. Como o processo de dessorção iniciou na sequência do processo de sorção, nas amostras do horizonte B havia menor quantidade de diuron para ser desorvido.

O fato de todas as amostras do horizonte A terem apresentado isotermas praticamente iguais, demonstra que o teor de carbono orgânico foi mais influente para o processo de sorção (Figura 54) do que para a dessorção. Provavelmente a interação que ocorreu entre o carbono orgânico e o diuron não foi muito forte. Na Figura 62 são apresentadas as isotermas de dessorção das frações de argila.

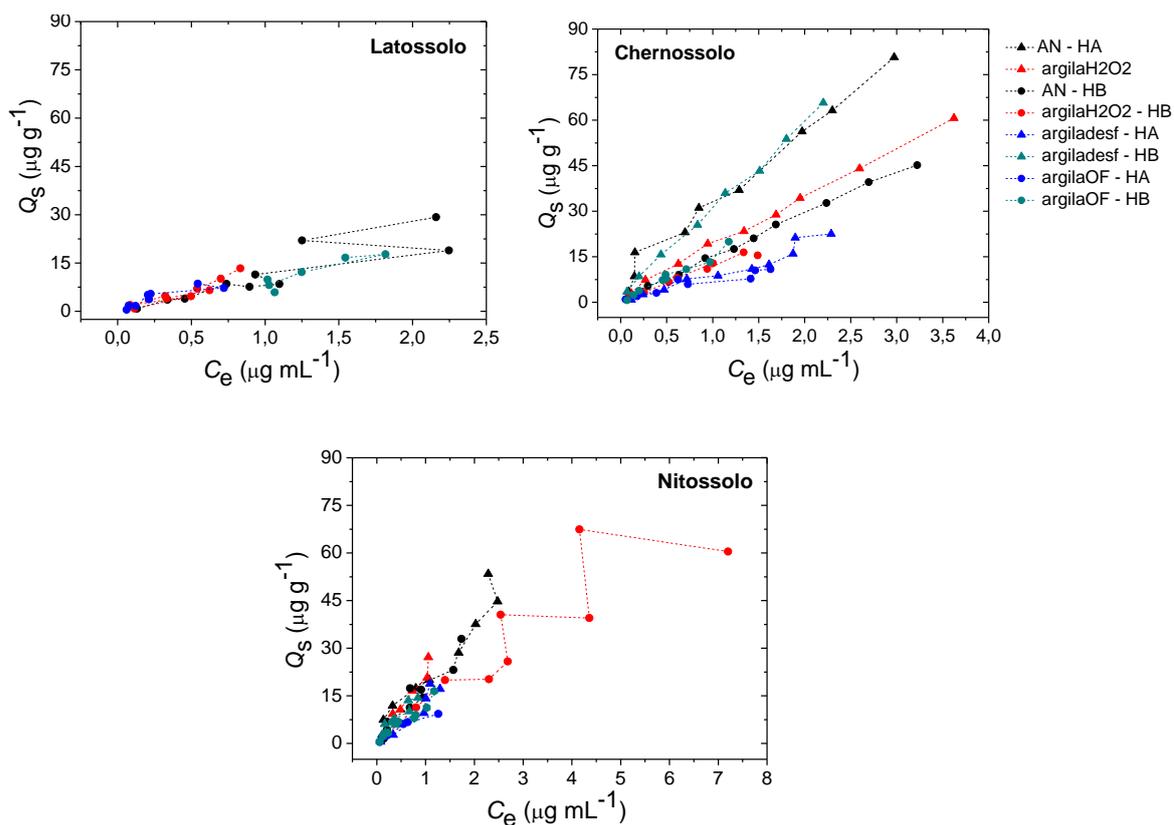


Figura 62. Isotermas de dessorção de diuron obtidas para as amostras das frações argila. Tempo de dessorção de 24 h, concentração inicial de diuron no processo de sorção de 1,00 a 30,0 mg L^{-1} . Os experimentos foram efetuados em duplicata.

A partir das isotermas de dessorção (Figura 62), pode ser inferido que uma porcentagem do diuron permaneceu sorvida nas frações de argila, mesmo após o período de contato de 24 horas com a solução de CaCl_2 , principalmente nas frações AN, argila_{H₂O₂} e argila_{OF} do Chernossolo - HA, AN do Nitossolo - HA e argila_{H₂O₂} do Nitossolo - HB. Na Tabela 20 são apresentados os parâmetros de Freundlich.

Tabela 20. Parâmetros de Freundlich, porcentagem de dessorção e o índice de histerese (IH) para a dessorção de diuron em amostras de solos e em suas frações de argila.

Solos	Amostras	K_f ($\mu\text{g}^{1-1/n} \text{cm}^{3/n} \text{g}^{-1}$)	$1/n$	r^2	Dessorção (%)	IH
Latossolo - HA	Solo	27±4	0,79±0,02	0,9986	11-21	1,10
	AN	NR	NR	NR	NR	NR
	argila _{H₂O₂}	NR	NR	NR	NR	NR
	argila _{desf}	NR	NR	NR	NR	NR
	argila _{OF}	NR	NR	NR	NR	NR
Latossolo - HB	Solo	15±5	1,0±0,2	0,8498	22-38	1,30
	AN	10,50	1,23	0,9279	22-45	1,60
	argila _{H₂O₂}	12,30	0,96	0,8343	20-33	0,74
	argila _{desf}	15,70	0,98	0,7787	13-38	1,30
	argila _{OF}	7,70	1,54	0,7081	32-48	1,56
Chernossolo - HA	Solo	27,5±0,6	0,79±0,01	0,9992	10-20	1,05
	AN	34,29	0,74	0,9071	3-16	0,96
	argila _{H₂O₂}	19,50	0,84	0,9947	16-23	1,05
	argila _{desf}	9,00	1,04	0,9726	31-42	1,10
	argila _{OF}	32,00	0,84	0,9979	9-15	1,10
Chernossolo - HB	Solo	13±1	0,8±0,2	0,9906	22-35	1,30
	AN	16,00	0,83	0,9849	17-26	1,10
	argila _{H₂O₂}	11,90	0,84	0,9852	20-33	1,05
	argila _{desf}	7,40	0,72	0,9536	22-48	0,80
	argila _{OF}	16,90	1,10	0,9588	21-36	1,20
Nitossolo-HA	Solo	26±3	0,78±0,02	0,9628	10-21	1,05
	AN	23,60	0,63	0,9295	7-25	0,88
	argila _{H₂O₂}	22,20	0,86	0,9092	15-19	1,00
	argila _{desf}	12,95	1,08	0,9178	21-38	1,17
	argila _{OF}	15,50	0,75	0,8352	12-42	0,87
Nitossolo-HB	Solo	16±2	0,94±0,08	0,9709	15-32	1,36
	AN	18,10	0,98	0,8665	8-32	1,20
	argila _{H₂O₂}	12,70	0,90	0,9427	25-37	0,90
	argila _{desf}	9,60	0,93	0,8994	19-44	1,02
	argila _{OF}	13,20	0,98	0,9115	14-35	1,06

NR: Não realizado. IH: relação entre o valor de $1/n$ obtido pela isoterma de dessorção e o valor de $1/n$ obtido pela isoterma de sorção.

Como observado na Tabela 20, a porcentagem de dessorção foi baixa para todas as amostras, sendo um pouco mais elevada para os horizontes B. O efeito de histerese ($IH < 1$) foi observado para as frações AN (Chernossolo – HA e Nitossolo – HA), argila_{H₂O₂} (Latossolo– HB e Nitossolo – HB), argila_{desf} (Chernossolo – HB) e argila_{OF} (Nitossolo – HA), sendo o efeito mais pronunciado para a fração argila_{H₂O₂} proveniente da amostra Latossolo – HB ($IH = 0,74$). O efeito de histerese é associado por alguns autores com o teor de carbono orgânico (INOUE *et al.*, 2006), o que Liu *et al.* (2010) atribuem ao aprisionamento de moléculas do herbicida dentro da matéria orgânica condensada do solo. No entanto, no presente trabalho não ficou evidente esta relação entre o efeito de histerese e o teor de carbono. O fato de ter sido observado efeito de histerese para várias das frações de argila, demonstra que a fração mineral possivelmente propicia um mecanismo de

dessorção diferente do mecanismo de sorção e assim, a ligação entre esta fração e o herbicida é apenas parcialmente reversível. Wang e Keller (2009) conduziram estudos de sorção do diuron com solos e observaram histerese para as amostras de solos e para a fração de argila, mas a fração argila demonstrou efeito mais pronunciado, o que os autores atribuíram ao possível aprisionamento do herbicida em microporos, devido à associação de carbono nesta fração.

Os resultados obtidos não permitem inferir qual é a característica do solo que está influenciando na ocorrência de histerese. O fato de não ter sido observada relação entre o teor de carbono orgânico e o efeito de histerese é indicativo de que o mecanismo de sorção e de dessorção dependem da interação entre os constituintes da amostra (carbono e minerais).

5.8.4. Sorção e dessorção de diuron em amostras de solos e as consequências ambientais

Conforme mencionado anteriormente para a atrazina, para avaliar o risco de lixiviação, podem ser utilizados os parâmetros GUS e LIX, mas estes consideram apenas a contribuição do carbono orgânico no processo de sorção. Desta forma também foram avaliados os IH. Na Tabela 21 são apresentados os valores de GUS e LIX.

Tabela 21. Índice GUS e LIX para a sorção de diuron em amostras de solos.

Solos	GUS	LIX
Latossolo – HA	2,42 ± 0,07	0,012 ± 0,004
Latossolo – HB	3,65 ± 0,09	0,35 ± 0,04
Chernossolo – HA	2,60 ± 0,01	0,030 ± 0,001
Chernossolo – HB	2,66 ± 0,07	0,04 ± 0,01
Nitossolo – HA	2,70 ± 0,01	0,040 ± 0,002
Nitossolo – HB	3,05 ± 0,07	0,12 ± 0,02

Os índices GUS e LIX foram calculados considerando o $t_{1/2}$ do diuron de 90 dias (VIDAL e MEROTTO JR., 2001). De acordo com o índice GUS (Tabela 21), apenas as amostras Latossolo – HB e Nitossolo – HB apresentaram potencial para lixiviação do diuron ($GUS > 2,8$) (GUSTAFSON, 1989). A amostra Chernossolo não apresentou potencial de lixiviação para nenhum dos horizontes em estudo, demonstrando menor risco

de lixiviação, e de modo geral, os menores valores para o horizonte A corroboram o importante papel do carbono orgânico com relação ao processo de sorção de diuron.

De acordo com o índice LIX, o solo mais lixiviável para o diuron foi o Latossolo – HB, sendo que o LIX fornece uma faixa de 0 (potencial de lixiviação mínimo) a 1 (potencial de lixiviação máximo).

Na Tabela 22 são apresentados os $t_{1/2}$ calculados pela equação 8 e considerando GUS igual a 2,8, ou seja, o $t_{1/2}$ limite para o diuron ser considerado como não lixiviável nas respectivas amostras de solos.

Tabela 22. Tempo de meia vida obtido para o diuron em amostras de solos, considerando GUS igual a 2,8.

Solos	$t_{1/2}$ (dias)
Latossolo – HA	182
Latossolo – HB	32
Chernossolo – HA	123
Chernossolo – HB	115
Nitossolo – HA	102
Nitossolo – HB	62

Para $t_{1/2}$ superiores aos apresentados na Tabela 22, o diuron apresenta potencial de lixiviação para as amostras de solos em estudo. Além dos índices GUS e LIX, também foi avaliado o efeito de histerese.

O efeito de histerese não foi observado para as amostras de solos (Tabela 20). Desta forma, de acordo com o IH, a ligação entre o diuron e os solos é fraca e assim, existe o risco de mobilidade do diuron. Apesar de o diuron ter sido sorvido pelas amostras de solos, o mesmo mostra indícios de ser facilmente liberado para a solução do solo.

As porcentagens de dessorção obtidas foram baixas, no entanto os estudos foram realizados em um tempo de contato de 24 horas, e segundo relatos da literatura (FAJON *et al.*, 2006; OLIVEIRA Jr e REGITANO, 2009) o diuron apresenta uma elevada persistência no solo, fato que aumenta a propensão do herbicida ser dessorvido, mesmo que parcialmente.

5.9. Comparação entre o comportamento da atrazina e do diuron

Os herbicidas atrazina e diuron possuem diferentes estruturas e diferentes características físicas e químicas (Tabela 1), e conseqüentemente apresentam algumas

diferenças em relação ao processo de sorção e de dessorção. Na Figura 63 são apresentados os valores de K_f obtidos para o processo de sorção da atrazina e do diuron com todas as amostras de solos e com as suas frações de argila.

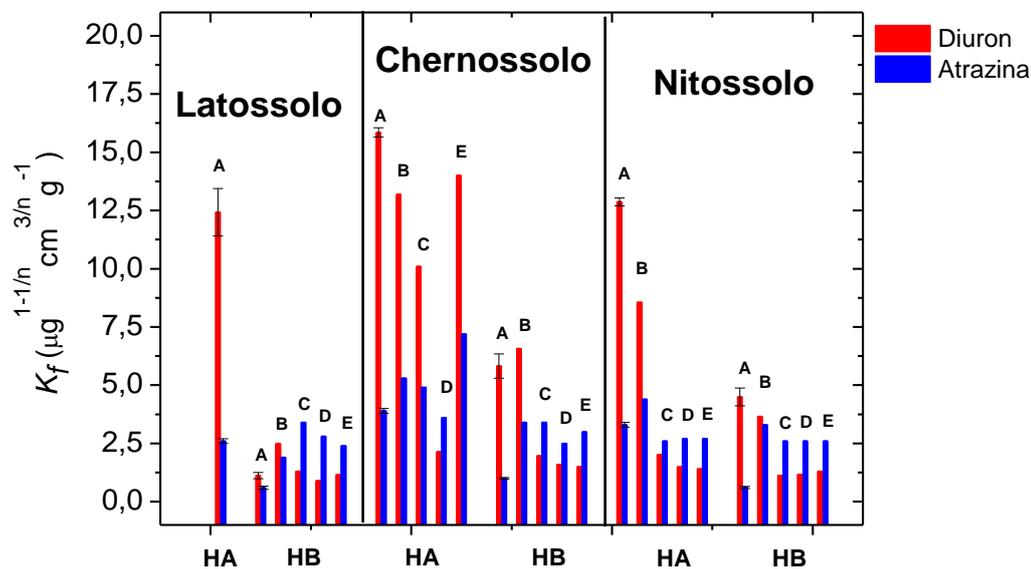


Figura 63. Comparação entre os valores de K_f obtidos a partir das isotermas de sorção com o diuron e com a atrazina. A: amostras de solos. B: fração de AN. C: fração argila_{H₂O₂}. D: fração argila_{desf}. E: fração argila_{OF}.

Como observado na Figura 63, as amostras de solos e as frações de AN, as quais possuem maior teor de carbono em relação as demais frações, apresentaram maior capacidade em sorver o diuron, em comparação com a atrazina, o que está de acordo com os resultados obtidos por Inoue *et al.* (2006). Os resultados obtidos sugerem que o diuron tem maior afinidade pelo carbono orgânico do que a atrazina. Esta maior afinidade do diuron pode estar associada com a sua maior hidrofobicidade (WANG e KELLER, 2009).

Em relação às frações argila_{H₂O₂}, argila_{desf} e argila_{OF} foi observado o contrário, as amostras apresentaram maior capacidade em sorver a atrazina, demonstrando que a atrazina tem maior afinidade pela fração mineral do que o diuron, o que reforça as observações discutidas para o K_{OC} . Os maiores fatores de variação do K_{OC} obtidos para a atrazina indicam que a fração mineral também influencia no processo de sorção, o que não foi observado para o diuron.

Os efeitos de histerese mais pronunciados foram obtidos para a sorção de atrazina nas frações de argila, sugerindo que entre a atrazina e estas frações ocorrem ligações mais fortes. Para a maioria das amostras de solos em estudo foi observada ausência do efeito de

histerese, tanto para a atrazina, como para o diuron. No entanto, tal efeito foi observado por outros autores em estudos de sorção de atrazina e de diuron com diversas amostras de solos (WANG e KELLER, 2009; INOUE *et al.*, 2006). A ausência do efeito de histerese observada no presente trabalho pode estar relacionada com a textura das amostras, visto que Wang e Keller (2009) e Inoue *et al.* (2006) estudaram amostras mais arenosas.

A avaliação do risco de lixiviação foi realizada com base nos índices GUS e no índice de histerese. De acordo com estes parâmetros a atrazina apresentou potencial para lixiviação com todas as amostras em estudo e o diuron apenas para as amostras Latossolo – HB e Nitossolo – HB. O índice de histerese foi observado apenas para a amostra Nitossolo – HA com a atrazina. Desta forma, considerando apenas o índice de histerese, tanto a atrazina, como o diuron mostraram tendência em ser facilmente liberados para a solução do solo e de sofrer lixiviação, com exceção para a sorção de atrazina na amostra Nitossolo – HA. No entanto, considerando o potencial de lixiviação, a atrazina se mostrou mais propensa a ser lixiviada do que o diuron, quando aplicada em amostras com características semelhantes às amostras do presente trabalho, com exceção para a Nitossolo – HA.

6. CONCLUSÃO

Método FIA: O método espectrofotométrico proposto, parcialmente mecanizado por FIA, é simples e rápido, proporcionando uma frequência analítica de 21 amostras h^{-1} e faixa linear entre 0,50 e 2,50 $mg L^{-1}$. O método propiciou a determinação de atrazina em amostras de extratos de solos, com exatidão e precisão satisfatórios. Embora tenham sido obtidos valores de LOD e de LOQ relativamente altos, o método pode ser empregado para a determinação de atrazina em concentrações superiores a 0,50 $mg L^{-1}$, sendo uma alternativa de baixo custo para procedimentos analíticos tradicionais, aplicados na determinação de atrazina. Também pode ser usado como um método de triagem e em estudos de sorção.

Interação da atrazina com o solo e suas frações: O carbono orgânico influenciou na sorção de atrazina, em todas as amostras, tanto de forma direta, como de forma indireta, neutralizando cargas positivas dos minerais, principalmente da fração argila_{OF}, o que aumenta o processo de sorção. A fração mineral do solo parece influenciar no processo de sorção apenas nas amostras de solos com teor de carbono inferior a 2 % e nas frações de argila. Também foi observada influência das frações silte e areia na sorção de atrazina, para o Chernossolo - HA, o qual possui teor mais elevado das frações silte e areia e menor teor de argila, em comparação com a amostra do HB.

A contribuição dos minerais para o processo de sorção não ficou bem esclarecida, entretanto, foram observados indícios de correlação negativa com a gibbsita, o que foi associado com uma possível interação entre a gibbsita e a matéria orgânica, o que diminui os sítios disponíveis para sorção. Além disso, a gibbsita pode revestir a argila do solo e diminuir a afinidade da superfície mineral por atrazina.

Em relação ao potencial de lixiviação no solo, tanto o horizonte A, com maior teor de carbono, como o horizonte B, com maior teor de argila, apresentaram potencial de lixiviação de acordo com o parâmetro GUS, considerando o tempo de meia vida da atrazina de 60 dias. Isso demonstra que embora a matéria orgânica e a fração argila tenham afinidade com a atrazina, ambos os solos, o mais argiloso (Latossolo) e o solo com teor mais elevado de carbono (Chernossolo) apresentaram risco de contaminação das águas subterrâneas.

Apesar de todos os solos terem apresentado potencial para lixiviação, o Latossolo demonstrou maior probabilidade de contaminação de águas subterrâneas, por ter apresentado os menores valores de K_f , K_d e K_{OC} . Ao contrário, o Nitossolo apresentou

efeito de histerese, demonstrando indícios de ligação mais forte com a atrazina e conseqüentemente menor risco de contaminação de águas. Este solo tem teor intermediário de argila e de carbono em relação ao Latossolo e ao Chernossolo, sugerindo que ligações fortes ocorrem em solos com elevado teor de carbono, mas que também tenham alto teor de argila. O problema ambiental relacionado com situações nas quais a ligação entre o solo e a atrazina seja mais forte é o risco de contaminação em longo prazo por dessorção gradual, embora nessa situação também haja um maior tempo para a degradação natural pela biota do solo.

Interação do diuron com o solo e suas frações: O carbono orgânico apresentou influência pronunciada no processo de sorção do diuron com as amostras em estudo. Os resultados demonstraram interação direta do carbono com o diuron e indícios de interação do carbono com os minerais, o que diminui os sítios disponíveis para sorção.

As amostras das frações $\text{argila}_{\text{H}_2\text{O}_2}$, $\text{argila}_{\text{desf}}$ e $\text{argila}_{\text{OF}}$ apresentaram valores muito próximos de K_f , o que indica que a sorção do diuron nessas frações independe da mineralogia e do teor de carbono. Estas frações possuem diferentes teores de carbono e diferentes constituições mineralógicas, sendo a $\text{argila}_{\text{desf}}$ constituída majoritariamente por gibbsita e caulinita e a $\text{argila}_{\text{OF}}$ por goethita e hematita. A ausência de correlação entre o teor de carbono orgânico e a sorção do diuron nestas frações é explicada pela possível interação do carbono com os minerais.

A ausência de histerese observada com as amostras de solos sugere que o diuron pode ser lixiviado, e conseqüentemente causar a contaminação de águas subterrâneas, mesmo que as amostras não tenham apresentado potencial para lixiviação de acordo com o parâmetro GUS.

Comparação entre o comportamento de atrazina e diuron e implicações ambientais: De acordo com os estudos de sorção, o carbono orgânico demonstrou maior afinidade pelo diuron, enquanto que a fase mineral parece ter maior afinidade pela atrazina, visto que as amostras com maior teor de carbono sorveram mais o diuron e as frações de argila ($\text{argila}_{\text{H}_2\text{O}_2}$, $\text{argila}_{\text{desf}}$ e $\text{argila}_{\text{OF}}$) sorveram mais a atrazina.

Considerando o índice de histerese, tanto a atrazina como o diuron mostraram tendência em ser lixiviados, com exceção para a sorção de atrazina na amostra Nitossolo – HA. No entanto, a atrazina demonstrou maior risco de contaminação de águas subterrâneas por ter apresentado potencial para lixiviação, de acordo com o índice GUS, com todas as amostras em estudo, enquanto que o diuron apresentou potencial para lixiviação apenas para duas amostras do HB (Latossolo e Nitossolo).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABATE, G.; PENTEADO, J.C.; CUZZI, J. D.; VITTI, G. C.; LICHTIG, J.; MASINI, J.C. Influence of humic acid on adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine onto clay-rich soil sample. **J. Agric. Food. Chem.** 52: 6747-6754, 2004.
- ABATE, G.; MASINI, J. C. Sorption of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine, and hydroxyatrazine onto organovermiculite. **J. Braz. Chem. Soc.** 16: 936-943, 2005.
- AHANGAR, A. G.; SMERNIK, R. J.; KOOKANA, R. S.; CHITTLEBOROUGH, D. J. Separating the effects of organic matter-mineral and organic matter chemistry on the sorption of diuron and phenanthrene. **Chemosphere** 72: 886-890, 2008.
- AHANGAR, A. G. Does soil organic matter chemistry have influence on the sorption of diuron? **American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci.** 8: 773-778, 2010.
- AKÇAY, G.; AKÇAY, M.; YURDAKOÇ, K. The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAMA) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution. **J. Colloid Interf. Sci.** 296: 428-433, 2006.
- ALBUQUERQUE, M. A., SCHAEFER, C. E. G. R., FOLONI, J. M., KER, J. C., FONTES, L. E. F. Mineralização e sorção de atrazina em Latossolo Roxo sob cultivo convencional e plantio direto. **R. Bras. Ci. Solo.** 25:179-188, 2001.
- ALLEONI, L. R. F. et al. Eletroquímica, Sorção e Troca Iônica no Solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.) **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v.2. cap. 12. p. 107-113.
- AMARAL, B.; DE ARAUJO, J. A.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; NAGATA, N. Simultaneous determinations of atrazine and metabolites (DIA and DEA) in natural water by multivariate electronic spectroscopy. **Microchem. J.** 117: 262-267, 2014.
- ANDREU, V.; PICO, Y. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. **Trends Anal. Chem.** 23: 10-11, 2004.
- ANDRUS, J. M.; WINTER, D.; SCANLAN, M.; SULLIVAN, S.; BOLLMAN, W.; WAGGONER, J. B.; HOSMER, A.; BRAIN, R. A. Spatial and temporal variation of algal assemblages in six Midwest agricultural streams having varying levels of atrazine and other physicochemical attributes. **Sci. Total Environ.** 505: 65-89, 2015.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária- Resolução RE nº 899. **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**, 2003.
- ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias>> Acesso em 05/2016.
- ARANTES, S. A. C. M.; LIMA, J. M.; NÓBREGA, J. C. A.; GUILHERME, L. R. G.; JULIÃO, L. G. F.; JESUS, E. A. Sorção da atrazina em solos representativos da sub-bacia do rio das mortes- MG. **Pesticidas: r. ecotoxicol. meio ambiente** 16: 101-110, 2006.
- ARAUJO, I. C. L.; MELO, V. F.; ABATE, G.; DOLATTO, R. G. Sorção de diuron em minerais da fração argila. **Quim. Nova** 35: 1312-1317, 2012.

- ATA, A.; NALCACI, O. O.; OVEZ, B. Macro algae gracilaria verrucosa as a biosorbent: A study of sorption mechanisms. **Algal Res.** 1: 194-204, 2012.
- BAKOURI, H. E.; MORILLO, J.; USERO, J.; OUASSINI, A. Natural attenuation of pesticide water contamination by using ecological adsorbents Application for chlorinated pesticides included in European Water Framework Directive. **J. Hydrol.** 364: 175-181, 2009.
- BAKOURI, H. E.; MORILLO, J.; USERO, J.; VANDERLINDEN, E.; VIDAL, H. Effectiveness of acid-treated agricultural stone used in biopurification systems to avoid pesticide contamination of water resources caused by direct losses: Part I. Equilibrium experiments and kinetics. **Bioresour. Technol.** 101: 5084- 5091, 2010.
- BALAN, E.; LAZZERI, M.; MORIN, G.; MAURI, F. First principle study of the OH-stretching modes of gibbsite. **American Mineralogist** 91, 115-119, 2006.
- BARRANGER, A.; AKCHA, F.; ROUXEL, J.; BRIZARD, R.; MAUROUARD, E.; PALLUD, M.; MENARD, D.; TAPIE, N.; BUDZINSKI, H.; BURGEOT, T.; BENABDELMOUNA, A. Study of genetic damage in the Japanese oyster induced by an environmentally-relevant exposure to diuron: Evidence of vertical transmission of DNA damage. **Aquat. Toxicol.** 146: 93-104, 2014.
- BARRET, B. E. P.; JOINER, L.G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **J. Am. Chem. Soc.** 73: 373-379, 1951.
- BARTOLI, F.; POULENARD, A. J.; SCHOULLER, B. E. Influence of allophane and organic matter contents on surfaces properties of Andosols. **Eur. J. Soil Sci.** 58: 450-464, 2007.
- BEALE, D. J.; PORTER, N. A.; RODDICK, F. A. A fast screening method for the presence of atrazine and other triazines in water using flow injection with chemiluminescent detection. **Talanta** 78: 342-347, 2009.
- BJÖRKLUND, E.; ANSKJAER, G. G.; HANSEN, M.; STYRISHAVE, B.; HALLING-SØRENSEN, B. Analysis and environmental concentrations of the herbicide dichlobenil and its main metabolite 2,6-dichlorobenzamide (BAM): A review. **Sci. Total Environ.** 409: 2343-2356, 2011.
- BRAUNER, B. S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.** 60: 309-319, 1938.
- CÁCERES-JENSEN, L.; RODRÍGUEZ-BECERRA, J.; PARRA-RIVERO, J.; ESCUDEY, M.; BARRIENTOS, L.; CASTRO-CASTILLO, V. Sorption kinetics of diuron on volcanic ash derived soils. **J. Hazard. Mater.** 261: 602-613, 2013.
- CARDOSO, A.P.F.; CATALANO, S.M.I.; ROCHA, M.S.; PONTES, M.G.N.; CAMARGO, J.L.V.; OLIVEIRA, M.L.C.S. Dose-response of diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea] in the urothelial mucosa of Wistar rats. **Toxicology** 312:1-5, 2013
- CCANCCAPA, A.; MASIÁ, A.; NOVARRO-ORTEGA, A.; PICÓ, Y, BARCELÓ, D. Pesticides in the Ebro River basin: Occurrence and risk assessment. **Environ. Pollut.** 211: 414-424, 2016.
- CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. **Environ. Health Persp.** 83: 145-179, 1989.

- CASTAÑÓN-GONZÁLEZ, J. H.; GALÍNDEZ-MAYER, J.; RUIZ-ORDAZ, N.; ROCHA-MARTÍNEZ, L.; PEÑA-PARTIDA, J. C.; MARRÓN-MONTINEL, E.; SANTOYO-TEPOLE, F. Biodegradation of the herbicide diuron in a packed bed channel and double biobarrier with distribution of oxygenated liquid by airlift devices: influence of oxygen limitation. **New biotechnology** 33: 7-15, 2016.
- CASARA, K.P; VECCHIATO, A. B; LOURENCETTI, C; PINTO, A. A; DORES, E. F. G. C. Environmental Dynamics of Pesticides in the Drainage Area of the São Lourenço River Headwaters, Mato Grosso State, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.** 23:1719-31, 2012.
- CELIS, R.; TRIGO, C.; FACENDA, G.; HERMOSÍN, M. D. C.; CORNEJO, J. Selective modification of clay minerals for the adsorption of herbicides widely used in olive groves. **J. Agric. Food Chem.** 55: 6650-6658, 2007.
- CERDEIRA, A. L; SANTOS, N. A. G; UETA, J; SHUHAMA, I. K; PESSOA, M. C. P. Y; SMITH, J. R. S, LANCHOTE, V. L. Atrazine in Water and Biodegradation in a Recharge Area of Guarany Aquifer in Brazil. **Bull. Environ. Contam.Toxicol** 73:117–124,2004.
- CESSA, M. R. A.; CELI, L.; VITORINO, A. C.T.; NOVELINO, J. A.; BARBERIS, E. Área superficial específica, porosidade, da fração argila e adsorção de fósforo em dois Latossolos Vermelhos. **R. Bras. Ci. Solo** 33: 1153-1162, 2009.
- CHICATI, M. L.; NANNI, M. R.; CÉZAR, E. Chemical contamination of water in irrigated rice on Paraná State, Brazil.Semina. **Ciências Agrárias** 33:1455-1462, 2012.
- CLAUSEN, L.; FABRICIOUS, I.; MADSEN, L. Adsorption of pesticides onto quartz, calcite, kaolinite and α -alumina. **J. Environ. Qual.** 30: 846-857, 2001.
- COHEN, J. **Statistical power analysis for the behavioral sciences.** Hillsdale, NJ: Erlbaum, 1988.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia.** Campinas: UNICAMP, 2006.
- DALTON, R. L.; PICK, F. R.; BOUTIN, C.; SALEEM, A. Atrazine contamination at the watershed scale and environmental factors affecting sampling rates of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS). **Environ. Pollut.** 189: 134-142, 2014.
- DANA, J. D. **Manual de Mineralogia.** Tradução de Rui Ribeiro Franco. v.2. Rio de Janeiro: LT, 1969. 355p
- DAVIES, J. E. D.; JABEEN, N. The adsorption of herbicides and pesticides on clay minerals and soil. Part 2. Atrazine. **J. Incl. Phenom. Macro.** 46: 57-64, 2003.
- DELWICHE, K. B.; LEHMANN, J.; WALTER, M. T. Atrazine leaching from biochar-amended soils. **Chemosphere** 95: 346-352, 2014.
- DENG, J.; JIANG, X.; HU, W.; HU, L.; Quantifying hysteresis of atrazine desorption from a sandy loam soil. **J.Environ. Sci.** 22:1923-1929, 2010.
- DICK, D. P.; SANTOS, J. H. Z.; FERRANTI, E. M. Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two southern Brazilian soils. **R. Bras. Ci. Solo** 27: 29-39, 2003.
- DICK, D. P.; MARTINAZZO, R.; KNICKER, H.; ALMEIDA, P. S. G. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina. **Quim. Nova.** 33: 14-19, 2010.

- DU, J.; ZHANG, Y.; MA, Y.; LI, J.; ZHANG, Q. Simulation study of atrazine-contaminated soil biodegradation by strain W₁₆. **Procedia Environ. Sci.** 11: 1488-1492, 2011.
- DUMON, M.; TOLOSSA, A. R.; CAPON, B.; DETAVENIER, C.; RANST, E. V. Quantitative clay mineralogy of a Vertic Planosol in southwestern Ethiopia: Impact on soil formation hypothesis. **Geoderma** 214: 184-196, 2014.
- EI-BESTAWY, E.; SABIR, J.; MANSY, A. H.; ZABERMAWI, N. Isolation, identification and acclimatization of atrazine-resistant soil bacteria. **Annals of Agricultural Science** 58: 119-130, 2013.
- EMBRAPA- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: CNPS, 1997.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – **Controle de plantas invasora em pastagens cultivadas nos Cerrados**. Campo Grande, 2001.
- EMBRAPA- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3. ed. Brasília: Embrapa, 2013.
- EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Disponível em: http://www.epa.gov/caddis/ssr_herb_int.html. Acesso em 14/06/2015.
- FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **The State of the world's land and water resources for food and agriculture – Managing systems at risk**. 2011.
- FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **World reference base for soil resources: Internal soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps**. World soil resources report n° 106, Rome: Fao, 2014.
- FAJON, S.P.C.; BARDOT, C.; BONNEMOY, F.; PORTELLI, C.; BOHATIER, J. Effects of phenylurea herbicide diuron on natural riverine microbial communities in an experimental study. **Aquat. Toxicol.** 78:303-314, 2006.
- GAO, Y.; FANG, J.; ZHANG, J.; REN, L.; MAO, Y.; LI, B.; ZHANG, M.; LIU, D. The impact of the herbicide atrazine on growth and photosynthesis of seagrass, *Zostera marina* (L.), seedlings. **Mar. Pollut. Bull.** 62: 1628-1631, 2011.
- GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: a review. **Chemosphere** 56: 1021-1031, 2004.
- GIANETTO, M.; UMALTA, E.; CARERI, M. New competitive dendrimer-based and highly selective immunosensor for determination of atrazine in environmental, feed and food samples: The importance of antibody selectivity for discrimination among related triazinic metabolites. **Anal. Chem. Acta** 806: 197-203, 2014.
- GILCHRIST, G. F. R.; GAMBLE, D. S.; KODAMA, H.; KHAN, S. U. Atrazine interactions with clay minerals: Kinetics and equilibria of sorption. **J. Agric. Food. Chem.** 41: 1748-1755, 1993.
- GONZÁLEZ-PRADAS, E.; VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, M.; FERNÁNDEZ-PÉREZ, M.; SOCÍAS-VICIANA, M.; UREÑA-AMATE, M. D. Sorption and leaching of diuron on natural and peat-amended calcareous soil from Spain. **Wat. Res.** 32: 2814-2820, 1998.

- GONZALO, B.; BORGNINO, L.; ORTIZ, P. I.; PFAFFEN, V. Multivariate optimization of square wave voltammetry using bismuth film electrode to determine atrazine. **Sensor Actuat. B** 203: 396-405, 2014.
- GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environ. Int.** 26: 483-495, 2001.
- GOMES, C. F. **Argilas- O que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkia, 1986.
- GOMES, J.; DICK, D. P.; SOUZA, R. F. Sorção de atrazina em Cambissolo húmico do Rio Grande do Sul sob vegetação nativa. **R. Bras. Ci. Solo** 26:521-528, 2002.
- GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. **Environ. Toxicol. Chem.** 8: 339-357, 1989.
- HANKE, D.; MELO, V. F.; DIECKOW, J.; DICK, D. P.; BOGNOLA, I. A. Influência da matéria orgânica no diâmetro médio de minerais da fração argila de solos desenvolvidos de basalto do sul do Brasil. **R. Bras. Ci. Solo** 39: 1611-1622, 2015.
- HEISTER, K. The measurement of the specific surface area of soil by gas and polar liquid adsorption methods-Limitations and potentials. **Geoderma** 216: 75-87, 2014.
- HERWIG, U.; KLUMPP, E.; NARRES, H-D.; SCHUWUGER, M. J. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. **Appl. Clay Sci.** 18: 211-22, 2001.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- HOUOT, S.; TOPP, E.; YASSIR, A.; SOULAS, G. Dependence of accelerated degradation of atrazine on soil pH in French and Canadian soils. **Soil Biol. Biochem.** 32: 615-625, 2000.
- HUANG, Y.; LIU, Z.; HE, Y.; LI, Y. Impact of soil primary size fractions on sorption and desorption of atrazine on organo-mineral fraction. **Environ. Sci. Pollut. Res.** 22: 4396-4405, 2015.
- IBAMA, **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental**. Brasília: IBAMA, 2010.
- IBAMA. **Boletim de comercialização de agrotóxicos e afins – Histórico das vendas – 2000-2012**. Brasília: IBAMA, 2013.
- INOUE, M. H.; OLIVEIRA JR., R. S.; REGITANO, J. B.; TORMENA, C. A.; CONSTANTIN, J.; TORNISIELO, V. L. Sorption kinetics of atrazine and diuron in soils from Southern Brazil. **J. Environ. Sci. Health. B** 39: 589-601, 2004.
- INOUE, M. H.; OLIVEIRA JR., R. S.; REGITANO, J. B.; TORMENA, C. A.; CONSTANTIN, J.; TORNISIELO, V. L. Sorption-desorption of atrazine and diuron in soils from southern Brazil. **J. Environ. Sci. Health. B** 41: 606-621, 2006.
- IONESCU, R. E.; GONDRAN, C.; BOUFFIER, L.; Label-free impedimetric immunosensor for sensitive detection of atrazine. **Electrochim. Acta** 65: 6228-6232, 2010.
- ISLAM, K.; JHA, S. K.; CHAND, R.; HAN, D.; KIM, Y. Fast detection of triazine herbicides on a microfluidic chip using capillary electrophoresis pulse amperometric detection. **Microelectron. Eng.** 97: 391-395, 2012.

- JABLONOWSKI, N. D.; KÖPPCHEN, S.; HOFMANN, D.; SCHÄFFER, A.; BURAUDEL, P. Persistence of ¹⁴C-labeled atrazine and its residues in a field lysimeter soil after 22 years. **Environ. Pollut.** 157: 2126-2131, 2009.
- JACKSON, M. L. **Soil Chemical analysis – advanced course**. USA: Prentice-Hall, 1979, 895 pp.
- KARLBERG, B.; PACEY, G.E. **Flow injection analysis – A practical guide**. Elsevier: Amsterdam, 1989.
- KEREN, Y.; BORISOVER, M.; BUKHANOVSKY, N. Sorption interaction of organic compounds with soils affected by agricultural olive mill wastewater. **Chemosphere** 138: 462-468, 2015.
- KESARI, R.; GUPTA, V. K. A simple method for the spectrophotometric determination of atrazine using p- aminoacetophenone and its application in environment and biological samples. **Talanta** 47: 1085 -1092, 1998.
- KE-BIN, L.; JING-TAO, C.; XIAO-FANG, W.; YING, Z.; WEI-PING, L. Degradation of herbicides atrazine and bentazone applied alone and in combination in soils. **Pedosphere** 18: 265-272, 2008.
- KETROT, D.; SUDDHIPRAKARN, A.; KHEORUENROUMNE, I.; SINGH, B. Interactive effects of iron oxides and organic matter on charge properties of red soils in Thailand. **Soil Res.** 51: 222-231, 2013.
- LAIRD, D. A.; KOSKINEN, W. C. Triazine soil interactions. In: LEBARON, H. M.; McFARLAND, J. E.; BURNSID, O. C. (Eds). **The triazine herbicides**. Elsevier, 2011. p. 275-298.
- LAIRD, D. A.; YEN, P. Y.; KOSKINEN, W. C.; STEINHELMER, T. R.; DOWDY, R. H. Sorption of atrazine on soil clay components. **Environ. Sci. Technol.** 28: 1054-1061, 1994.
- LIN, K. Y.; CHU, W. Simulation and quantification of the natural decay of a typical endocrine disrupting chemical Atrazine in an aquatic system. **J. Hazard. Mater.** 192: 1260-1266, 2011.
- LIU, Y.; XU, Z.; WU, X.; GUI, W.; ZHU, G. Adsorption and desorption of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **J. Hazard. Mater.** 178: 462-468, 2010.
- LIU, Z.; WANG, Y.; ZHU, Z.; YANG, E.; FENG, X.; FU, Z.; JIN, Y. Atrazine and its main metabolites alter the locomotor activity of larval zebrafish (*Danio rerio*). **Chemosphere** 148: 163-170, 2016.
- LIYANAGE, J. A.; WATAWALA, R. C.; ARAVINNA, A. G. P. Sorption of carbofuran and diuron pesticides in 43 tropical soils of Sri Lanka. **J. Agric. Food. Chem.** 54: 1784-1791, 2006.
- LORENTE, C.; CAUSAPÉ, J.; GLUD, R. N.; HANCKE, K.; MERCHÁN, D.; MUÑIZ, S.; VAL, J.; NAVARRO, E. Impacts of agricultural irrigation on nearby freshwater ecosystem: The seasonal influence of triazine herbicides in benthic algal communities. **Sci. Total Environ.** 503-504: 151-158, 2015.
- MANCUSO, M. A. C.; NEGRISOLI, E.; PERIM, L. Efeito residual de herbicidas no solo. **Rev. Bras. Herb.** v.10, n.2: 151-164, 2011.
- MASIÁ, A.; CAMPO, J.; NAVARRO-ORTEGA, A.; BARCELÓ, D.; PICÓ, Y. Pesticide monitoring in the basin of Llobregat River (Catalonia, Spain) and comparison with historical data. **Sci. Total Environ.** 503: 58-68, 2015.

- MAYER, L. M.; SCHICK, L. L.; HARDY, K. R.; WAGAI, R.; McCARTHY, J. Organic matter in small mesopores in sediments and soils. **Geoch. Cosmochim. Acta.** 68: 3863-3872, 2004.
- McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils.** New York: Oxiford University Press, 1994.
- MEHRA, O.P; JACKSON, M.L. **Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate.** Proceedings Clays e Clay Mineral Conference. London, V.7, 1960, p.317-327.
- MELLO, J. W. V.; PEREZ, D. V. Equilíbrio químico das reações no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.) **Química e mineralogia do solo.** Viçosa, MG: SBCS, 2009. v.1. cap. 3. p. 151.
- MELO, V.F.; TOLEDO, F.H.; MOURA, R.; LIMA, V.C.; GHIDIN, A.A. Caracterização química e mineralógica de agregados de diferentes classes de tamanho de Latossolos Bruno e Vermelho localizados no estado do Paraná. **R. Bras. Ci. Solo** 32: 67-83, 2008.
- MELO, V.F.; MATTOS, J. M. S. M.; LIMA, V. C. Métodos de concentração de minerais 2:1 secundários na fração argila visando sua identificação por difratometria de raios X. **R. Bras. Ci. Solo** 33: 527-539, 2009.
- MEURER, E. J. Fatores que influenciam o crescimento e o desenvolvimento das plantas. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Eds). **Fertilidade do solo.** Viçosa, MG: SBCS, 2007. cap. 2. p.65-90.
- MEYER, B.; PAILLER, J.Y.; GUIGNARD, C.; HOFFMANN, L.; KREIN, A. Concentrations of dissolved herbicides and pharmaceuticals in as small river in Luxembourg. **Environ. Monit. Assess.** 180: 127-146, 2011.
- MOHASSEL, M. H. R.; ALIVERDI, A.; RAHIMI, S. Optimizing dosage of sethoxydim and fenoxaprop-p-ethyl with adjuvants to control wild oat. **Ind. Crop. Prod.** 34: 1583-1587, 2011.
- MONCADA, A. **Environmental fate of diuron, Environmental monitoring branch.** Departament of pesticide of regulation, 2004.
- MONTAGNER, C. C; VIDAL, C; ACAYABA, R. D; JARDIM, W. F, JARDIM, I. C. S. F; UMBUZEIRO, G. Trace analysis of pesticides and an assessment of their occurrence in surface and drinking waters from the State of São Paulo (Brazil). **Anal. Meth.** 6:6668-6677, 2014.
- MUDHOO, A.; GARG, V. K. Sorption, transport and transformation of atrazine in soils, minerals and composts: a review. **Pedosphere** 21: 11-25, 2011.
- NORRISH, K.; TAYLOR, M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. **J. Soil Sci.** 12:294-306, 1961.
- NORTOX - Bula atrazina. Disponível em: <http://www.nortox.com.br/categoria/herbicidas>. Acesso em: 05/2016.

NOWATZKI, A.

Disponível em: <http://professoralexeinowatzki.webnode.com.br/pedologia/horizontes-do-solo/>. Acesso em: 05/2016.

OECD - **Guideline for the testing of chemicals**, 106, 2000.

OLIVEIRA JR, R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicide on Brazilian soils. **Weed Res.** 41: 97-110, 2001.

OLIVEIRA JR, R. S.; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds) **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2009. v.2. cap. 15. p. 188-223.

OLIVEIRA JR, R. S.; KOSKINEN, W. C.; GRAFF, C. D.; ANDERSON, J. L.; MULLA, D. J.; NATER, E. A.; ALONSO, D. G. Acetochlor persistence in surface and subsurface soil samples. **Water Air Soil Poll.** 224: 1747, 2013.

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento de herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JUNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (Eds). **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Ominpax, 2011.

PERUCHI, L. M.; FOSTIER, A. H.; RATH, S. Sorption of norfloxacin in soil: Analytical method, kinetics and Freundlich isotherms. **Chemosphere** 119. 310-317, 2015.

PESCE, S.; MARGOUM, C.; FOULQUIER, A. Pollution-induced community tolerance for in situ assessment of recovery in river microbial communities following the ban of the herbicide diuron. **Agr. Ecosyst. Environ.** 221: 79-86, 2016.

PICCOLO, A., CELANA, G., CONTE, P. Adsorption of Glyphosate by humic substances. **J. Agric. Food. Chem.**, 44: 2442-2446, 1996.

POLATI, S.; GIANOTTI, A. V.; GOSETTI, F.; GENNARO, M. C. Sorption of pesticides on kaolinite and montmorillonite as a function of hydrophilicity. **J. Environ. Sci. Heal. B** 41: 333-344, 2006.

PRADO, B.; DWING, C.; HIDALGO, C.; MÜLLER, K.; MORA, L.; RAYMUNDO, E.; ETCHEVERS, J. E. Transport, sorption and degradation of atrazine in two clay soils from Mexico: Andosol and Vertisol. **Geoderma**. 628-639, 2014.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: Influência da matéria orgânica. **Rev. Biociênc. Taubaté**. 6:17-22, 2000.

PUIGDOLLER, K. N.; BJÖRNSSON, B. T.; MCCORMICK, S. D. Effects of hexazinone and atrazine on the physiology and endocrinology of smolt development in Atlantic salmon. **Aquat. Toxicol.** 84: 27-37, 2007.

QUANTACHROME. **Nova operation manual: High speed gas sorption analyzer version 11.03**, 2009.

REICHARDT, K. **Processos de transferência no sistema solo-planta-atmosfera**. 4 ed. Campinas: Fundação Cargil, p. 20-23, 1985.

REZENDE, E. I. P.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; ABATE, G. Estudo de sorção de herbicidas pelos argilominerais vermiculita e montmorilonita. **Quim. Nova** 34: 21-27, 2011.

- RICART, M.; BARCELÓ, D.; GEISZINGER, A.; GUASCH, H.; ALDA, M.L.; ROMANÍ, A.M.; VIDAL, G.; VILAGRASA, M.; SABATER, S. Effects of low concentrations of the phenylurea herbicide diuron on biofilm algae and bacteria. **Chemosphere** 76:1392-1401, 2009.
- RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de Herbicidas**. 5 ed. Londrina: Grafmarke, 2005.
- ROHR, J. R.; MCCOY, K., A. A qualitative meta-analysis reveals consistent effects of atrazine on freshwater fish and amphibians. **Environ. Health Persp.** 118: 20-32, 2010.
- ROSAS, J. M.; VICENTE, F.; SAGUILLO, E. G.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Remediation of soil polluted with herbicides by Fenton-like reaction: Kinetic model of diuron degradation. **Appl. Catal. B- Environ.** 144: 252-260, 2014.
- ROUIMI, P.; PASCAL, N. Z.; DUPONT, G.; RAZPOTNIK, A.; FOUCHÉ, E.; SOUSA, G.; RAHMANI, R. Impacto of low doses of pesticide mixtures on liver cell defence systems. **Toxicol. in Vitro** 26: 718-726, 2012.
- RUBIO-BELLIDO, M.; MADRID, F.; MORILLO, E.; VILLAVERDE, J. Assisted attenuation of a soil contaminated by diuron using hydroxypropyl- β -cyclodextrin and organic amendments. **Sci. Total Environ.** 502: 699-705, 2015.
- RUSSEL, J. D.; FRASER, A. R. Infrared methods. In: CHAPMAN e HALL. **Clay Mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods**, 1994. cap. 2. p. 11-18.
- RUZICKA, J.; HANSEN, E. H.; **Flow Injection Analysis**. Wiley-Interscience, 1988. 2 ed.
- SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; ALBERO, B.; TADEO, J.L. Determination of Pesticides in Soil. Citado em **Analysis of Pesticides in Food and Environmental Samples**. Editado por José L. Tadeo, CRC Press, 2008.
- SAIKIA, B. J.; PARTHASARATHY, G. Fourier transform infrared spectroscopic characterization on kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India. **J. Mod. Phys.** 1: 206-210, 2010.
- SENE, L.; CONVERTI, A.; SECCHI, G. A. R.; SIMÃO, R. C. G. New aspects on atrazine biodegradation. **Braz. Arch. Biol. Technol.** V.53, n.2: 487-496, 2010.
- SHAH, J.; JAM, M. R.; ARA, B. Spectrophotometric method for determination of atrazine and its applications to commercial formulations and real samples. **Int. J. Environ. Anal. Chem.** 88: 1077-1085, 2008.
- SHAH, J.; JAN, M. R.; ARA, B.; MOHAMMAD, M. Extractive spectrophotometric method for determination of metribuzin herbicide and application of factorial design in optimization of various factors. **J. Hazard. Mater.** 164: 918-922, 2009.
- SHAH, J.; JAN, M. R.; ARA, B. Determination of ametryn in sugarcane and ametryn-atrazine herbicide formulations using spectrophotometric method. **Environ. Monit. Assess** 184: 3463-3468, 2012.
- SHARMA, P.; SABLOK, K.; BHALLA, V.; SURI, C. R. A novel disposable electrochemical immunosensor for phenyl urea herbicide diuron. **Biosens. Bioelectron.** 26: 4209-4212, 2011.
- SILVA, I. R.; MENDONÇA, E. S. Matéria orgânica do solo. In: NOVAIS, R. F. *et al.* (Eds.) **Fertilidade do Solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2007.

- SINGH, B.; FARENHORST, A.; GAULTIER, J.; PENNOCK, D.; DEGENHARDT, D.; McQUEEN, R. Soil characteristics and herbicide sorption coefficients in 140 soil profiles of two irregular undulating to hummocky terrains of western Canada. **Geoderma** 232: 107-116, 2014.
- SITE, A.D. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. **J. Phys. Chem. Ref. Data.** 30: 187-439, 2001.
- SMERNIK, R. J.; KOOKANA, R. S. The effects of organic matter-mineral interaction and organic matter chemistry on diuron sorption across a diverse range of soils. **Chemosphere** 119: 99-104, 2015.
- SPADOTTO, C. A. Screening method for assessing pesticide leaching potential. **Pesticidas: r. ecotoxicol. e meio ambiente** 12: 69-78, 2002.
- SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. USA: Elsevier science, 2003.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxiford University Press, 2008.
- STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry**. USA : John Wiley & Sons, pp. 267-277, 1982.
- STOATE, C.; BÁLDI, A.; BEJA, P.; BOATMAN, N. D.; HERZON, I. Ecological impacts of early 21st century agricultural change in Europe- A review. **J. Environ. Manage.** 91: 22-46, 2009.
- SUN, k.; GAO, B.; ZHANG, Z.; ZHANG, G. ; ZHAO, Y. ; XING, B. Sorption of atrazine and phenanthrene by organic matter fraction in soil and sediment. **Environ. Pollut.** 158: 3520-3526, 2010.
- SVORC, L.; RIEVAJ, M.; BUSTIN, D. Green electrochemical sensor for environmental monitoring of pesticides: Determination of atrazine in river waters using a boron-doped diamond electrode. **Sensor Actuat. B** 181: 294-300, 2013.
- TAMRAKAR, U.; MATHEW, S. B.; GUPTA, V. K.; PILLAI, A. K. Determination of atrazine in environmental and biological samples using solid phase extraction an spectrophotometry. **J. Anal. Chem.** 64: 386-389, 2009.
- TANG, X.; ZHU, B.; KATOU, H. A review of rapid transport of pesticides from sloping farmland to surface waters: Processes and mitigation strategies. **J. Environ. Sci.** 24: 351-361, 2012.
- TAO, Q-H; TANG, H-X. Effect of dye compounds on the adsorption of atrazine by natural sediment. **Chemosphere** 56: 31-38, 2004.
- TIWARI, N.; ASTHANA, A.; UPADHYAY, K.A sensitive spectrophotometric determination of atrazine in micellar medium and its application in environmental samples. **Res. Chem. Intermed.** 39: 2867-2879, 2013.
- THOMAS, ELLEN. Wesleyan University. Disponível em: <http://ethomas.web.wesleyan.edu/ees123/sheet04.htm>. Acesso em julho de 2015.
- THOMPSON, A.; GOYNE, K. W. Introduction to the sorption of chemical constituents in soil. **Nature Educ. Knowledgm** 4: 7, 2012.
- TOCCALINO, P.L., GILLIOM, R.J., LINDSEY, B.D., RUPERT, M.G. Pesticides in groundwater of the United States: Decadal-scale changes. **Groundwater** 52, 112-125, 2014.

- TOLEDO, M. C. M.; OLIVEIRA, S. M. B.; MELFI, A. J. Da rocha ao solo: Intemperismo e pedogênese. In: TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T. R.; TOLEDO, M. C. M.; TAILOLO, F. **Decifrando a terra**, 2009. cap.8. p. 212-232.
- TRAINOR, K. L. Soil Colloids and the surface chemistry of soil, 2008. Disponível em: http://faculty.yc.edu/ycfaculty/ags105/week08/soil_colloids/soil_colloids_print.html. Acesso em julho de 2015.
- TRENS, T.; DENOYEL, R.; GLEZ, J. C. Comparative adsorption of argon and nitrogen for the characterisation of hydrophobized surfaces. **Colloid Surf. A** 245: 93-93, 2004.
- TROEH, F. R.; THOMPSON, L. M. **Solos e fertilidade do solo**. Tradução de Durval Dourado Neto e Manuella Nóbrega Dourado. 6 ed. São Paulo: Organização Andrei, 2007. 718 p.
- UMALI, B. P.; OLIVER, D. P.; OSTENDORF, B.; FORRESTER, S.; CHITTLEBOROUGH, D. J.; HUTSON, J. L.; KOOKANA, R. S. Spatial distribution of diuron sorption affinity as affected by soil, terrain and management practices in an intensively managed apple orchard. **J. Hazard. Mater.** 217: 398-405, 2010.
- VISCHETTI, C.; CORTI, G.; MONACI, E.; COCCO, S.; COPPOLA, L.; AGNELLI, A. Pesticides adsorption and degradation in fine earth and rock fragments of two soils of different origin. **Geoderma**. 154: 348-352, 2010.
- VIDAL, R.A.; MEROTTO JR., A. **Herbicidologia**. 1 ed., UFRGS, Porto Alegre, RS, 2001.
- VIEIRA, E. M.; PRADO, A. G. S.; LANDGRAF, M. D.; RESENDE, M. O.O., Estudo da sorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4D) em solo na ausência e presença da matéria orgânica. **Quim. Nova** 22: 3, 1999.
- VIVAN, R. GUIMARÃES, A. A., QUEIROZ, M. E. L. R., SILVA, A. A., REIS, M. R., SANTOS, J. B. Sorção e dessorção de trifloxysulfuron- sodium e ametryn em solos brasileiros. **Planta Daninha** 25: 97-109, 2007.
- VONBERG, D; VANDERBORGHT, J; CREMER N; PÜTZ, T; HERBST, M; VERECKEN, H. 20 years of long-term atrazine monitoring in a shallow aquifer in western Germany. **Water Res.** 50:294-306,2014.
- XU, W.; JILONG, L.; HOUJUAN, X.; SHIWEN, X. Review toxicology of atrazine and chloropyrifos on fish. **J. Northeast Agric. University** 18: 88-92, 2011.
- WANG, P.; KELLER, A. A. Sorption and desorption of atrazine and diuron onto water dispersible soil primary size fractions. **Water Res.** 43: 1448-1456, 2009.
- WANG, X.; GUO, X.; YANG, Y.; TAO, S.; XING, B. Sorption mechanisms of phenanthrene, lindane, and atrazine with various humic acid fractions from a single soil sample. **Environ. Sci. Technol.** 45: 2124-2130, 2011.
- WAUCHOPE, R. D.; YEH, S.; LINDERS, J. B.H. J.; KLOSKOWSKI, R.; TANAKA, K.; RUBIN, B.; KATAYAMA, A.; KÖRDEL, W.; GERSTL, Z.; LANE, M.; UNSWORTH, J. B. Review Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. **Pest. Manag. Sci.** 58: 419-445, 2002.
- WEBER, W. J.; MCGLNLEY, P. M.; KATZ, L. E. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. **Environ. Sci. Technol.** 26: 1955-1962, 1992.

- WONG, A.; SOTOMAYOR, M. D .P. T. Determination of carbofuran and diuron in FIA system using electrochemical sensor modified with organometallic complexes and graphene oxide. **J. Electroanal. Chem.** 731: 163-171, 2014.
- WONG, A.; FOGUEL, M. V.; KHAN, S.; OLIVEIRA, F. M.; TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. D. P.T. Development of an electrochemical sensor modified with MWCNT-COOH and MIP for detection of diuron. **Electrochim. Acta** 182: 122-130, 2015.
- WIDEHEM, P.; AIT-AISSA, S.; TIXIER, C.; SANCELME, M.; VESCHAMBRE, H.; TRUFFAUT, N. Isolation, characterization and diuron transformation capacities of a bacterial strain *Arthrobacter* sp. N2. **Chemosphere** 46: 527-534, 2002.
- ZHAO, X.; OUYANG, W.; HAO, F.; LIN, C.; WANG, F.; HAN, S.; GENG, X. Properties comparison of biochars from corns straw with different pretreatment and sorption behavior of atrazine. **Bioresource Technol.** 147: 338-344, 2013.
- ZHANG, G.; PAN, J. Simultaneous spectrophotometric determination of atrazine and cyanazine by chemometric methods. **Spectrochim. Acta A** 78: 238-242, 2011.