



SAMARA ANDRADE CARVALHO

**COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO DO
TIAMETOXAM NA FRAÇÃO ARGILA DE
SOLOS COM MINERALOGIA
CONTRASTANTE SOB EFEITO DE ÁCIDOS
ORGÂNICOS**

LAVRAS - MG

2013

SAMARA ANDRADE CARVALHO

**COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO DO TIAMETOXAM NA FRAÇÃO
ARGILA DE SOLOS COM MINERALOGIA CONTRASTANTE SOB
EFEITO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. José Maria de Lima

LAVRAS – MG

2013

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Carvalho, Samara Andrade.

Coeficiente de distribuição do tiametoxam na fração argila de solos com mineralogia contrastante sob efeito de ácidos orgânicos / Samara Andrade Carvalho. – Lavras : UFLA, 2013.

72 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: José Maria de Lima.

Bibliografia.

1. Pesticida. 2. Contaminação ambiental. 3. Sítios ativos. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.4

SAMARA ANDRADE CARVALHO

**COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO DO TIAMETOXAM NA FRAÇÃO
ARGILA DE SOLOS COM MINERALOGIA CONTRASTANTE SOB
EFEITO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 28 de fevereiro de 2013.

Dr. Nilton Curi UFLA

Dra. Zuy Maria Magriotis UFLA

Dr. José Maria de Lima
Orientador

LAVRAS – MG

2013

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que tem me proporcionado.

Aos meus pais, Hermis e Sueli, pelos valores transmitidos, pela dedicação, apoio, torcida, orações e amor.

Ao meu namorado, Luan, pela paciência, cumplicidade e preocupação, as quais fizeram meus dias mais felizes e me ajudaram nessa jornada.

À minha irmã, Maiara, pela ajuda e incentivo.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Ciência do Solo (DCS), pela oportunidade de realizar meus estudos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo financiamento.

Ao professor José Maria de Lima, pela orientação e oportunidade da realização deste trabalho.

Ao professor Nilton Curi, pelos ensinamentos, amizade e paciência.

À professora Zuy, pela sempre disponibilidade e valiosas sugestões.

Ao professor Carlos, pela atenção, auxílio e disponibilidade do laboratório.

A todos os funcionários do DCS, em especial a Dulce, Teodorico, Dirce e Carlinhos, pelo convívio e auxílio na realização deste trabalho.

Ao João Paulo e a Flávia, pela amizade, responsabilidade e grandiosa ajuda nas atividades laboratoriais.

Aos colegas do DCS, em especial a Elen, Laíze, Bárbara, Gabriela, Alisson e Vitória, pela amizade, auxílio e incentivo.

Enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho. Muito obrigada!

RESUMO

Com aumento no uso de pesticidas, muitas vezes de forma indiscriminada, aumentaram também as preocupações com a contaminação de solos e águas superficiais e subterrâneas, com efeitos danosos sobre os seres humanos e animais. Tem sido demonstrado, em estudos, que a mobilidade dos pesticidas no solo é influenciada por diversos fatores, entre eles a presença de ácidos orgânicos de baixo peso molecular. Nesse contexto, este trabalho foi realizado com os objetivos de investigar a sorção e a dessorção do tiametoxam na fração argila de um Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) e um Chernossolo Argilúvico Órtico típico (MTo); compreender a interação de ácidos orgânicos mono, di e tricarbônicos com partículas minerais do solo e avaliar a influência da presença desses ácidos orgânicos no coeficiente de distribuição (Kd) do tiametoxam entre a fase sólida e a solução do solo. O Kd para sorção e dessorção à fase sólida do solo foi determinado em laboratório, utilizando-se o método de batelada, na presença de cada ácido orgânico, em duas concentrações, 200 e 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$, além de uma testemunha (sem os ácidos) e com duas concentrações de tiametoxam, 20 e 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Espectroscopia de infravermelho foi empregada no intuito de investigar a interação dos grupos funcionais dos ácidos orgânicos com a superfície mineral dos solos e o efeito nos processos de sorção e dessorção do pesticida. Os resultados de sorção mostraram que o MTo apresentou maior Kd. A presença de ácidos orgânicos aumentou a sorção e reduziu a dessorção do tiametoxam no MTo, em ambas as concentrações do pesticida. O contrário foi observado para o LVdf, em que a presença 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de ácidos reduziu a sorção do tiametoxam na concentração de 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$, não influenciando a dessorção. Foi possível compreender a dinâmica dos ácidos orgânicos, na concentração de 0,5 mol L^{-1} , com as partículas minerais do solo, por meio da análise no infravermelho. Com essa técnica, ficou evidenciada a ocupação dos sítios ativos dos minerais, presentes no LVdf, pelos ácidos orgânicos, além da intercalação desses ácidos na região intermicelar de minerais 2:1 expansíveis presentes no MTo.

Palavras chave: Pesticida. Coeficiente de distribuição. Contaminação ambiental.

ABSTRACT

Concerns about increasing the use of pesticides have been rising due to surface and groundwater contamination over the world. Such a contamination can affect human and other animal health. Sorption of pesticides in soil can mitigate water contamination and it is influenced by several factors, including the presence and interaction of organic acids of low molecular weight with the mineral surfaces of soil particles. In this context, the objectives of this study were to investigate sorption and desorption of thiamethoxam by the clay particles of an Oxisol and a Chernosol, to evaluate the interaction of mono-, di-, and tri-carboxylic organic acids with the mineral particles of these soils, and to measure the effect of the presence of organic acids on the partitioning coefficient (K_d) of thiamethoxam between the solid phase and surrounding solution. Sorption and desorption of thiamethoxam on the solid phase was determined using the batch method, in the presence of each organic acid at 200 and 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$, and a control (without acid), with 20 and 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ of thiamethoxam. Infrared spectroscopy was used in order to investigate the interaction of functional groups of these organic acids with the mineral surface of soil particles, as well as the effect this interaction on sorption and desorption of thiamethoxam. Sorption was higher for the Chernosol as compared to the Oxisol. The presence of organic acids increased sorption and decreased desorption of thiamethoxam in the Chernosol for both concentrations of the pesticide. As for the Oxisol, the presence of 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ of organic acid reduced sorption of thiamethoxam at 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$, with no effect on desorption. It was possible to understand the dynamics of organic acids at a concentration of 0.5 mol L^{-1} with the mineral particles by infrared analysis. With this technique it was demonstrated an occupation of the active sites of the minerals in the LVdf, by organic acids, besides the intercalation of these acids in the region intermicellar expandable 2:1 minerals present in the MTo.

Keywords: Pesticide. Distribution coefficient. Environmental contamination.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Dinâmica do pesticida no ambiente	13
Figura 2	Estrutura cristalográfica da caulinita (branco: hidrogênio, vermelho: oxigênio, cinza: alumínio, amarelo: silício)	17
Figura 3	Estrutura cristalina de mineral 2:1 expansível	18
Figura 4	Representação da estrutura cristalina hematita	19
Figura 5	Representação da estrutura cristalina goethita	20
Figura 6	Estrutura química da molécula de tiametoxam	24
Figura 7	Difratogramas de raios X da fração argila do horizonte B do LVdf	33
Figura 8	Difratogramas de raios X da fração argila orientada dos horizontes B do MTo. K- saturação com K; 550, 110 e 25 °C - temperatura dos tratamentos térmicos; MG - saturação com Mg; Mg + Gl - saturação com Mg e solvatação com glicerol	34
Figura 9	Interação de ácido cítrico e entrecamadas de minerais 2:1 expansíveis	41
Figura 10	Reação entre a superfície de minerais e oxalato	43
Figura 11	Reação entre as superfícies do mineral e do ácido monocarboxílico	44
Figura 12	Espectro de ATR-FTIR para LVdf, sem e com adição de ácidos orgânicos (400 $\mu\text{mol L}^{-1}$), após o experimento de sorção	52
Figura 13	Espectro de ATR-FTIR para MTo, sem e com adição de ácidos orgânicos (400 $\mu\text{mol L}^{-1}$), após o experimento de sorção	52
Figura 14	Espectro de ATR-FTIR para LVdf, sem e com adição de ácidos orgânicos (400 $\mu\text{mol L}^{-1}$), após o experimento de dessorção	54
Figura 15	Espectro de ATR-FTIR para MTo, sem e com adição de ácidos orgânicos (400 $\mu\text{mol L}^{-1}$), após o experimento de dessorção	54
Figura 16	Espectro de ATR-FTIR para LVdf, sem e com adição de ácidos orgânicos 0,5mol L^{-1} , após o experimento de sorção	56
Figura 17	Espectro de ATR-FTIR para MTo, sem e com adição de ácidos orgânicos 0,5mol L^{-1} , após o experimento de sorção	57
Figura 18	Espectro de ATR-FTIR para LVdf, sem e com adição de ácidos orgânicos 0,5mol L^{-1} , após o experimento de dessorção	59
Figura 19	Espectro de ATR-FTIR para MTo, sem e com adição de ácidos orgânicos 0,5mol L^{-1} , após o experimento de dessorção	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades físicas e químicas do tiametoxam.....	25
Tabela 2	Estrutura molecular dos ácidos orgânicos utilizados no experimento.....	28
Tabela 3	Caracterização física das amostras do horizonte B de um Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) e um Chernossolo Argilúvico Órtico típico (MTo).....	34
Tabela 4	Teores de óxidos no extrato sulfúrico, índice de intemperismo (Ki e Kr) e teor de matéria orgânica (MO) das amostras do horizonte B de um Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) e um Chernossolo Argilúvico Órtico típico (MTo).....	34
Tabela 5	Caracterização química das amostras do horizonte B de um Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) e Chernossolo Argilúvico Órtico típico (MTo).....	35
Tabela 6	Resumo da análise de variância para KD, nas concentrações de 20 e 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$, em função das variáveis solo, ácido orgânico e concentração de ácido orgânico.....	38
Tabela 7	Valores médios de Kd (L kg^{-1}) obtidos a partir da concentração de 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TMX.....	38
Tabela 8	Valores médios de Kd (L kg^{-1}), obtidos para a concentração de 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TMX.....	45
Tabela 9	Resumo da análise de variância para Kd de dessorção nas concentrações de 20 e 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$, em função das variáveis solo, ácido orgânico e concentração de ácido orgânico.....	47
Tabela 10	Valores de Kd para dessorção (L kg^{-1}), obtidos a partir da concentração de 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TMX.....	48
Tabela 11	Valores de Kd de dessorção (L kg^{-1}) obtidos a partir da concentração de 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TMX.....	49

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1	Dinâmica de pesticidas no ambiente	13
2.1.1	Degradação	14
2.1.2	Transporte	14
2.1.3	Sorção	14
2.2	Fatores que afetam a sorção	15
2.2.1	Características dos pesticidas	16
2.2.2	Características dos solos	16
2.2.2.1	Mineralogia	16
2.2.2.2	Matéria orgânica	21
2.2.2.3	Textura	23
2.3	Tiametoxam	23
3	MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1	Caracterização dos solos utilizados	26
3.2	Ácidos orgânicos	27
3.3	Experimento de sorção	28
3.4	Experimento de dessorção	29
3.5	Condições operacionais do cromatógrafo	31
3.6	Análises no infravermelho	31
3.7	Análise estatística	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	Caracterização dos solos	33
4.2	Experimento de sorção	37
4.3	Experimento de dessorção	47
4.4	Análise no infravermelho	51
5	CONCLUSÕES	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

O grande desafio da agricultura é a obtenção de altos níveis de produtividade das lavouras, para atender à crescente demanda por produtos agrícolas. Entre as limitações da atividade agrícola, destaca-se a perda de produtividade das culturas causada por agentes indesejáveis, como insetos, fungos e plantas daninhas que, nos agroecossistemas, encontram condições propícias para seu desenvolvimento. Neste contexto, os pesticidas, compostos orgânicos sintéticos, contribuem de maneira significativa para a elevação da produtividade, por controlar eficientemente esses organismos (CASTRO, 2005; PRATA et al., 2005).

O Brasil tem uma das maiores evoluções no consumo de defensivos. De acordo com o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola - SINDAG (2012), a venda total de defensivos atingiu US\$ 4,425 bilhões, em 2011, 3,8% a mais do que em 2010, o que torna o Brasil o maior consumidor desses insumos no mundo.

Apesar de os defensivos agrícolas serem de enorme importância na crescente produtividade e qualidade de produtos agrícolas, o uso intensivo e, muitas vezes, incorreto vem ocasionando contaminação da atmosfera, do solo, da água superficial e subterrânea, o que representa um grave risco para o meio ambiente, bem como para a saúde humana, seja por exposição direta ou indireta, por meio do consumo de alimentos e de água potável contaminados (FENIK; TANKIEWICZ; BIZIUK, 2011; LAMBROPOULOU; ALBANIS, 2007).

Assim, é fundamental que se conheçam os processos que influenciam a interação dos pesticidas com o solo, pois isso permite buscar formas de minimizar os efeitos negativos que seu uso pode causar ao meio ambiente (BERGSTRÖM; BÖRJESSON; STENSTRÖM, 2011).

Tem sido demonstrado, em estudos recentes, que a sorção e a mobilidade dos pesticidas no solo são influenciadas por diversos fatores, entre eles, a presença de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, encontrados em todos os organismos vivos e que possuem um ou mais grupos carboxílicos, por meio dos quais podem interagir com a fração mineral do solo. Dependendo das condições de ionização, do número de grupos carboxílicos e do pH do meio, os ácidos orgânicos podem apresentar cargas negativas que permitem a complexação de cátions metálicos em solução ou a adsorção a superfícies minerais que apresentem cargas positivas. Por esta razão, esses ácidos têm importante papel na agregação de partículas do solo, além de estarem presentes em muitos processos biológicos, como mobilização e absorção de nutrientes pelas plantas e microrganismos, tolerância de algumas plantas a metais, proliferação de microrganismos na rizosfera, além de exercerem papel fundamental no intemperismo dos minerais do solo (JONES, 1998; MARSCHNER, 1995).

Ácidos orgânicos de baixo peso molecular são produzidos pelas raízes das plantas ou durante a decomposição da matéria orgânica do solo. Ácidos como cítrico, oxálico, tartárico, málico, acético, propiônico, butírico, succínico, fumárico e lático são comumente encontrados na rizosfera (SCHWAB; ZHU; BANKS, 2008). Em estudos realizados recentemente, foi demonstrado que os ácidos orgânicos, em alguns casos, aumentam a dessorção de pesticidas, aumentando, conseqüentemente, sua lixiviação no perfil do solo, o que aumenta o risco de contaminação ambiental (DING et al., 2011). Portanto, dependendo das condições de solo e do tipo de ácido orgânico, a interação desses ácidos com a superfície de partículas minerais pode influenciar a sorção de moléculas de pesticidas, reduzindo a possibilidade de lixiviação no solo, quando a sorção do produto for mais elevada, ou aumentando a lixiviação, quando a sorção do pesticida for menor.

Diante do exposto, o trabalho foi realizado com os seguintes objetivos: i) investigar a sorção e a dessorção do tiametoxam na fração argila de um Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) e Chernossolo Argilúvico Órtico típico (MTo); ii) compreender a dinâmica de ácidos orgânicos mono, di e tricarbônicos com partículas minerais do solo e iii) avaliar a influência destes ácidos orgânicos no coeficiente de distribuição do tiametoxam entre os sólidos e a solução no solo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Dinâmica de pesticidas no ambiente

O solo é um dos principais destinos finais dos pesticidas e, portanto, compreender a dinâmica desses compostos nesse ambiente pode determinar a extensão de seus efeitos em organismos alvos, não alvos e no ambiente como um todo (MARTINAZZO, 2010). O comportamento de pesticidas no solo é influenciado por diferentes processos de caráter físico, químico ou biológico, como sorção, degradação e transporte (Figura 1). Esses processos ocorrem simultaneamente e estão sujeitos a complexas interações.

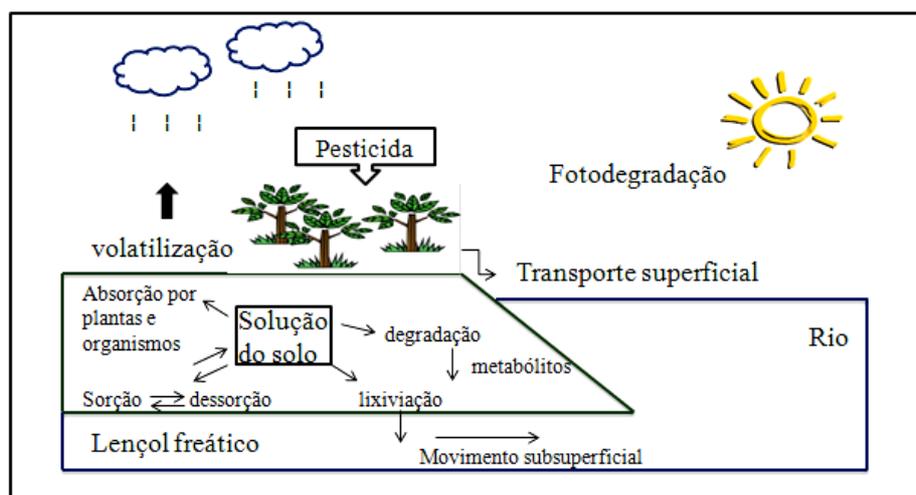


Figura 1 Dinâmica do pesticida no ambiente
Fonte: Adaptado de Ribeiro e Vieira (2012)

2.1.1 Degradação

Uma vez que o composto esteja no ambiente, ele estará sujeito a alterações em sua estrutura, podendo ser convertido a um ou mais produtos por meio de reações de quebra ou da formação de novas ligações químicas (CASTRO, 2005).

A degradação é um processo de grande importância no destino de pesticidas em solo. Pode ser microbiológica, química ou fotodegradação, resultando na formação de produtos mais ou menos tóxicos do que o composto original ou na mineralização deste, com a formação de compostos mais simples, como H₂O, CO₂ e NH₃ (PRATA et al., 2005).

2.1.2 Transporte

O transporte representa a transferência dos pesticidas para os mais diversos compartimentos ambientais (água, ar e solo) e os principais processos envolvidos são lixiviação, escoamento superficial, volatilização e absorção. A lixiviação, que se trata do movimento vertical de água e de compostos químicos dissolvidos ao longo do perfil do solo, é a principal forma de transporte. Quando uma molécula orgânica é lixiviada, pode atingir zonas subsuperficiais no perfil e, em alguns casos, pode alcançar o lençol freático, acarretando em sérios impactos ambientais (CASTRO, 2005; PRATA et al., 2005).

2.1.3 Sorção

O termo sorção tem sido preferencialmente empregado para descrever o processo de retenção das moléculas orgânicas pelos constituintes do solo, de forma reversível ou parcialmente irreversível, e abrange processos de adsorção,

absorção e precipitação. A sorção representa a interação das moléculas do soluto presente em uma solução com a superfície sólida e a consequente redução da quantidade de soluto livre na solução e o aumento de quantidade de soluto na superfície das partículas (KOSKINEN; HARPER, 1990).

A sorção dos pesticidas em solo é expressa pelo coeficiente de distribuição (Kd) do composto entre as fases sólida e aquosa do solo.

$$Kd = \frac{\text{Concentração do composto sorvido ao solo}}{\text{Concentração do composto na solução de equilíbrio}} \quad (1)$$

Quanto menor o valor de KD, maior a proporção do pesticida na solução do solo, representando maior disponibilidade para os processos de degradação, lixiviação ou absorção por plantas e outros organismos (OLIVEIRA, 2007).

O tiametoxam é um composto de elevada solubilidade em água, relativamente a outros pesticidas, apresentando baixa sorção em solos, sendo um composto não ionizável, mas bastante polar (CASTRO, 2005).

2.2 Fatores que afetam a sorção

A retenção ou sorção de um pesticida no solo é função das propriedades do solo, das características físico-químicas das moléculas do pesticida (CHESTERS et al., 1989), de fatores climático (WALDRON, 1992) e de práticas de manejo (ISENSEE; SADEGHI, 1994).

2.2.1 Características dos pesticidas

As principais propriedades físico-químicas dos pesticidas que influenciam na sua dinâmica no solo são: solubilidade em água (S_w), coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), pressão de vapor (P), constante de Henry (K_H) e constante de ionização ácido (pK_a) ou base (pK_b) (DAI et al., 1998; DEUBER, 1992; KAKAMOTO; URANO, 1990). Essas propriedades determinam a solubilidade da molécula em água, sua lipofilicidade, sua volatilidade e seu grau de ionização para aqueles compostos ionizáveis.

2.2.2 Características dos solos

Dentre as propriedades dos solos que mais influenciam a sorção, destacam-se a mineralogia, o teor de matéria orgânica e a textura.

2.2.2.1 Mineralogia

Os argilominerais e óxidos (termo inclusivo para óxido, oxidróxidos e hidróxidos), em geral, são muito importantes no processo de sorção, devido à sua capacidade de trocar íons e à sua grande superfície específica, o que lhes confere uma forte capacidade de sorção e de troca catiônica (SPOSITO, 1984). Nos solos, os óxidos ocorrem em partículas muito pequenas e, por causa da sua natureza química e da alta área superficial específica, atuam com eficiência na adsorção de contaminantes orgânicos, como os pesticidas (COSTA; BIGHAM, 2009). Em solos brasileiros, altamente intemperizados, com predominância de argilas do tipo 1:1, como a caulinita (não expansível), as cargas de atração podem ser geradas na borda do mineral, pela dissociação de prótons H^+ , permitindo a sorção de pesticidas catiônicos. Dentre os argilominerais mais

estudados estão caulinitas, ilitas, esmectitas, vermiculitas e montmorilonitas que têm superfície específica e capacidade de troca iônica diferenciadas.

A caulinita, cuja fórmula química é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, é o argilomineral mais abundante em solos tropicais. Sua estrutura é em camadas constituídas por uma lâmina tetraédrica de silício (SiO_4) e uma octaédrica de alumínio [$\text{Al}(\text{OH})_6$]. A união entre essas camadas ocorre por ligações de hidrogênio entre os grupos OH da lâmina de octaedros e os oxigênios da lâmina de tetraedros da camada adjacente (MELO; WYPYCH, 2009; RODRIGUES, 2009), conforme Figura 2.

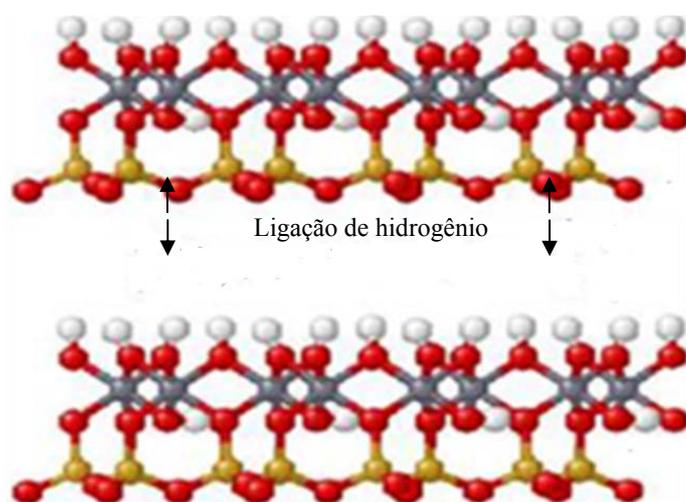


Figura 2 Estrutura cristalográfica da caulinita (branco: hidrogênio, vermelho: oxigênio, cinza: alumínio, amarelo: silício)
Fonte: Adaptado de Schulze (1989)

Mesmo apresentando baixa densidade de carga superficial (CTC de 30 a 150 $\text{mmol}_c\text{kg}^{-1}$) e reduzida área superficial específica (10 a 20 m^2g^{-1}), a caulinita, por seus altos teores na fração argila, é um dos minerais mais importantes na definição do comportamento químico dos solos de clima tropical úmido. A CTC

da caulinita deve-se às cargas dependentes de pH que surgem das ligações quebradas ao longo das bordas do mineral (MELO; WYPYCH, 2009).

Outro argilomineral importante, porém de ocorrência restrita em solos tropicais, são os argilominerais 2:1 expansivos, como a esmectita e a vermiculita. Estes minerais apresentam-se em camadas constituídas por duas lâminas de silicatos tetraédricos, com uma lâmina central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns; entre as camadas situam-se cátions e moléculas de água (Figura 3). Esses minerais têm a capacidade de expandir e expor o espaço entrecamadas ao meio, o que aumenta sua área superficial específica (ASE). Quando comparados aos argilominerais 1:1, os argilominerais 2:1 influenciam as características físicas, químicas e morfológicas típicas do solo, mesmo quando presentes em menor proporção (AZEVEDO; VIDAL-TORRADO, 2009).

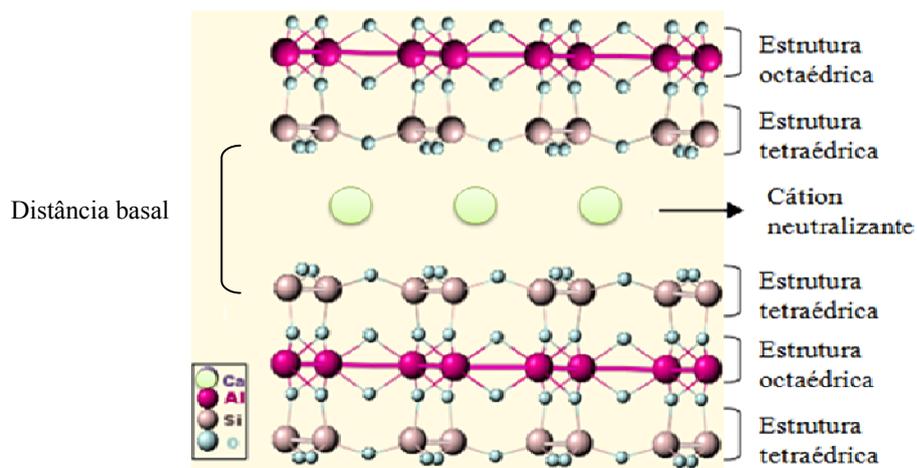


Figura 3 Estrutura cristalina de mineral 2:1 expansível

Fonte: Adaptado de Schulze (1989)

Além da caulinita, os óxidos de ferro e de alumínio também são de grande relevância na mineralogia dos solos tropicais, devido ao elevado grau de intemperismo destes solos (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009). Por causa de sua natureza química, os óxidos de ferro atuam com eficácia na adsorção de ânions orgânicos, inorgânicos e cátions, além de pesticidas (COSTA; BIGHAM, 2009).

Os óxidos de ferro apresentam como unidade estrutural básica um octaedro, estando cada átomo de Fe circundado por seis íons O^{2-} ou O^{2-} e OH^- . Os vários óxidos de ferro diferem, principalmente, quanto ao arranjo destes octaedros e as ligações dos octaedros entre si (KÄMPF; CURI, 2003). Os principais representantes dessa classe são hematita, goethita, lepidocrocita, ferrihidrita, maghemita e magnetita (COSTA; BIGHAM, 2009).

A hematita é o segundo óxido de ferro mais encontrado na natureza, sendo comum nos solos e nas rochas sedimentares, metamórficas e magmáticas. Sua estrutura é representada por um arranjo compacto de 18 átomos de oxigênio com íons Fe^{3+} ocupando 2/3 dos sítios octaédrais, conforme mostrado na Figura 4 (KÄMPF; CURI, 2003).

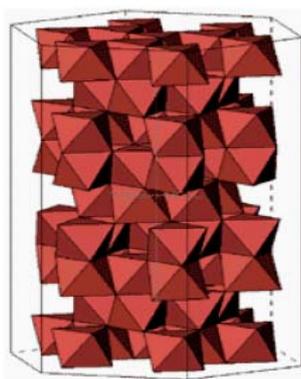


Figura 4 Representação da estrutura cristalina hematita
Fonte: Adaptado Kämpf e Curi (2000)

Quanto à goethita, mineral mais comum dos óxidos de ferro, sua estrutura é constituída por íon Fe^{3+} , coordenado com três moléculas de oxigênio e três hidroxilas, formando um octaedro, conforme mostrado na Figura 5 (COSTA; BIGHAM, 2009; MAGALHÃES, 2008). Este óxido é, normalmente, encontrado na natureza como partículas de tamanho pequeno, influenciando o transporte e o destino de íons e de outras espécies em soluções aquosas. Por essa razão, seu comportamento superficial tem sido amplamente investigado para um considerável número de adsorbatos iônicos ambientalmente relevantes (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2012; WAYCHUNAS; KIM; BANFIELD, 2005).

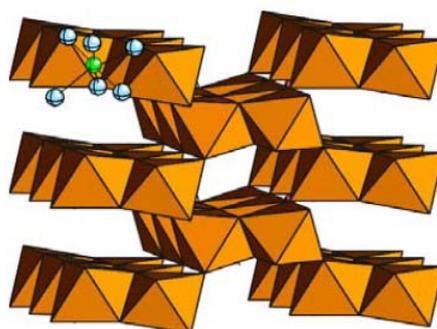


Figura 5 Representação da estrutura cristalina goethita
Fonte: Adaptado Kämpf e Curi (2000)

Já os óxidos de alumínio apresentam elevada área superficial específica (100 a $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e carga superficial variável. Estes minerais apresentam sítios superficiais para a sorção química de vários metais e ânions orgânicos e inorgânicos.

A gibbsita representa quase que exclusivamente o óxido de alumínio cristalino presente em solos das regiões tropicais e está diretamente associada à intensidade do intemperismo (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009). Sua

estrutura consiste de átomos de alumínio posicionados nos centros dos octaedros, contendo grupamentos hidroxilas posicionado nos vértices. Segundo Kämpf, Curi e Marques (2009), a presença significativa de gibbsita tem grande influência nas propriedades químicas e físicas dos solos, como maior capacidade de adsorção de ânions, menor CTC e aumento da agregação do solo.

2.2.2.2 Matéria orgânica

A matéria orgânica presente nos solos, turfas e sedimentos, consiste de uma mistura de componentes em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química e biológica de resíduos vegetais e animais e da atividade microbiana (STEVENSON, 1994).

Dentre os diversos compartimentos de compostos orgânicos tem-se o carbono solúvel em água (CSA), que contribui somente para uma pequena fração da matéria orgânica do solo, no entanto, pode ser significativo ao longo do tempo, se for considerada a velocidade em que o C da solução é repostado pela fase sólida em alguns sistemas de manejo do solo. O CSA pode ser definido como moléculas orgânicas de diferentes tamanhos e estruturas, que passam em membrana de filtragem de poro de 0,45 μm (KALBITZ et al., 2000). O CSA inclui ácidos fúlvicos, polissacarídeos, ácidos gordurosos, ésteres (STEVENSON, 1994) e ácidos orgânicos (HERBERT; BERTSCH, 1995).

Os ácidos orgânicos de baixa massa molecular (AO), apesar de estarem presentes em baixa concentração na solução do solo, aproximadamente 3% do CSA (HEES et al., 1999), desempenham inúmeras funções, sobretudo na rizosfera, tais como desintoxicação de metais (OBURGER et al., 2009), aumento da disponibilidade de P (ANDRADE et al., 2003), afetam o pH do meio e as propriedades eletroquímicas do solo (MARCHI, 2001). Os AOs mais comuns

identificados em solos são ácidos oxálico, málico e cítrico, em concentrações que variam entre $1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e 2mmol L^{-1} (DING et al., 2011).

Segundo alguns autores, os ácidos orgânicos exercem grande influência em alguns atributos do solo, como, por exemplo, na diminuição do ponto isoelétrico (PI). O PI é o valor de pH no qual a carga total das partículas do solo é nula (SPOSITO, 1984). A medida da mobilidade eletroforética em função do pH fornece uma indicação das propriedades de carga da superfície dos minerais, sendo esta medida utilizada para a determinação do PI em amostras de solo (OSEI; SINGH, 1999). Segundo Marchi (2001), com o aumento de ânions orgânicos, tais como oxalato e citrato, há um decréscimo do ponto isoelétrico (PI) em solos de carga variável, uma vez que estes se adsorvem aos colóides por meio do processo de adsorção específica, o que é de grande importância, visto que isso pode interferir em muitas reações do solo dependentes da carga superficial das partículas.

Em alguns estudos foi demonstrado que os ácidos orgânicos podem influenciar na sorção de pesticidas. Ding et al. (2011) estudaram o impacto de ácidos orgânicos de baixo peso molecular (ácido cítrico e málico) na sorção e na mobilidade de isoproturon em dois solos (Gleissolo e Cambissolo), verificando que houve aumento da dessorção e da mobilidade do pesticida com a presença de ácidos orgânicos, principalmente no Gleissolo. No entanto, resultados opostos foram observados com Cambissolo, sugerindo que o tipo de solo influencia os processos físico-químicos do pesticida. Dessa forma, é possível dizer que a presença de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, em alguns casos, pode diminuir a adsorção do pesticida no solo, o que ocasiona, conseqüentemente, a lixiviação do mesmo, aumentando os riscos de contaminação ambiental, principalmente daqueles de maior solubilidade em água e que, portanto, já apresentam maior tendência à lixiviação, como é o caso do tiامتexam.

2.2.2.3 Textura

A textura é um indicador da proporção de areia, silte e argila presente nos solos. É significativa para a retenção e o transporte de pesticidas, pois, juntamente com a matéria orgânica, representa o potencial reativo do solo (CTC) e influencia a estruturação, a distribuição e a estabilidade de agregados (BRADY; WEIL, 1999).

Nos trabalhos de Mattos e Silva (1999) foram encontradas estreitas relações entre potencial de lixiviação de pesticidas e a textura do solo. Marques (2005), estudando o impacto de agrotóxicos em áreas pertencentes à bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, em São Paulo, verificou que os tipos de solos encontrados contribuíram para agravar o impacto da agricultura na qualidade da água, já que eram solos de texturas predominantemente arenosas, com boa permeabilidade da água.

Em geral, solos argilosos possuem um maior número de sítios de retenção, ao passo que solos arenosos oferecem poucos sítios de ligação. Assim, quanto maior o teor de argila no solo, maior a sorção dos pesticidas às partículas do solo e, conseqüentemente, menor sua disponibilidade na solução do solo, ou seja, menor sua lixiviação.

2.3 Tiametoxam

O nome químico do tiametoxam, pela IUPAC, é 3-(2-chloro-thiazol-5-ylmethyl)-5-methyl[1,3,5]oxadiazinan-4-ylidene-Nnitroamine. A estrutura química da sua molécula está representada na Figura 6.

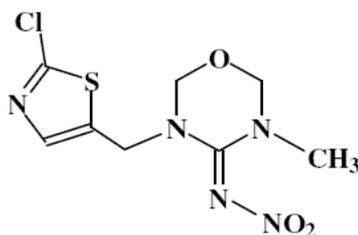


Figura 6 Estrutura química da molécula de tiametoxam
Fonte: Oliveira (2007)

Este inseticida, pertencente à classe dos neonicotinoide, começou a ser comercializado somente em 1998. O composto tem larga atividade inseticida e oferece excelente controle de uma variedade de pragas em várias culturas, especialmente no cafeeiro, no qual é aplicado via solo para o controle do bicho-mineiro. O produto é comercializado como Actara[®], empregado para aplicação no solo e pulverização foliar, e como Cruiser[®], para tratamento de sementes. Trata-se de um composto altamente tóxico a insetos e pouco tóxico a mamíferos. Entretanto, quando em contato constante, mesmo em pequenas doses, esse inseticida tem grande potencial carcinogênico, sendo seu limite aceitável para impacto na solução do solo de 0,94 $\mu\text{g L}^{-1}$ (MAIENFISCH et al., 2001; OLIVEIRA, 2007).

O tiametoxam é um composto cristalino e sem cheiro, apresenta baixa massa molar, solubilidade em água relativamente alta e baixo coeficiente de partição entre octanol e água. Essas e outras propriedades físicas e químicas da molécula encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 Propriedades físicas e químicas do tiametoxam

Propriedade	Tiametoxam
Massa molecular	291,7 g mol ⁻¹
Estado físico	Cristalino
Ponto de fusão	139,1 °C
Solubilidade em água (Sw) a 25 °C	4,1 g L ⁻¹
Pressão de vapor	6,6 x 10 ⁻⁹ Pa, a 25 °C
Log Kow	-0,13

Devido aos seus valores de solubilidade em água e ao coeficiente de partição octanol-água, o tiametoxam apresenta baixa sorção nos coloides do solo, e considerável fração do produto aplicado ao solo permanece em solução, podendo ser lixiviada para camadas mais profundas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Caracterização dos solos utilizados

Foram escolhidos um Latossolo Vermelho Distroférico (LVdf), localizado no município de Lavras (MG) e um Chernossolo Argilúvico Órtico típico (MTo), localizado em São Gabriel (RS), dois solos de características contrastantes. Para o estudo, foi utilizada a fração argila do horizonte B (camada 40-60 cm de profundidade) destes solos.

Para a obtenção da fração argila, 50 g de terra fina seca ao ar (TFSA) foram levadas ao banho-maria, sendo aquecida à temperatura de, aproximadamente, 80 °C. Em seguida, foi adicionado 1 mL de H₂O₂ (30%). Após o abrandamento da reação, adicionou-se nova quantidade do reagente, repetindo-se o procedimento até não se observar efervescência. Posteriormente, todo o material foi transferido para um copo agitador, juntamente com aproximadamente 250 mL de água destilada + 10 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e disperso mecanicamente em agitador tipo coqueteleira, por 20 minutos. Após esse período, foi removida a fração areia por peneiramento e a suspensão (silte + argila) foi transferida para proveta com capacidade de 1.000 mL, obtendo-se a fração argila por sifonamento após o tempo de sedimentação da fração silte, com base na Lei de Stokes.

Após a obtenção da fração argila, as amostras foram colocadas em membrana de diálise, para a remoção de sais solúveis. Em seguida, as amostras foram secas em estufa, a 60 °C, e trituradas utilizando-se grau de ágata.

A fração argila do LVdf foi caracterizada por difratometria de raios X, (método do pó) utilizando-se um aparelho Philips, com variação angular de 4-50 °2θ, radiação de CoKα e velocidade de varredura de 1° min⁻¹. Já para o MTo, a fração argila foi inicialmente saturada com Mg²⁺ e solvatada com glicerol, à

temperatura ambiente. Também foram saturadas com K^+ e submetidas a tratamentos térmicos, por duas horas, a 25, 110 e 550 °C. A argila foi analisada em lâminas com orientação do material, em intervalos de 2 a 20 °2 θ e 2 a 40 °2 θ , com velocidade de varredura de 1 ° 2 θ min⁻¹.

Para a caracterização física dos solos, foi determinada a granulometria, pelo método da pipeta (DAY, 1965). Para a caracterização química, foram medidos os teores de cátions do complexo sortivo, matéria orgânica, óxidos no extrato sulfúrico (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) e superfície específica (método EMEG), segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (1997).

3.2 Ácidos orgânicos

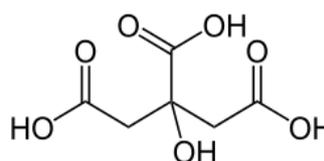
Os ácidos orgânicos que foram utilizados no presente trabalho são apresentados na Tabela 2, tendo sido escolhidos de acordo com o tamanho e o número de grupos carboxílicos da cadeia carbônica. Todos os ácidos orgânicos utilizados no experimento possuíam alto grau de pureza acima de 98%.

Tabela 2 Estrutura molecular dos ácidos orgânicos utilizados no experimento

Nome comum: Ácido cítrico (AC)

Massa molar: 192,13 g mol⁻¹

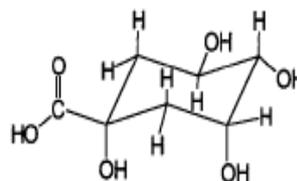
pKa: 3,13; 4,76; 6,39 (HARRIS, 2008)



Nome comum: Ácido quínico (AQ)

Massa molar: 192g mol⁻¹

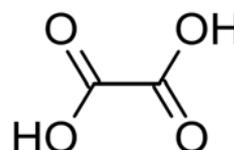
pKa: 3,34 (GABRIEL et al., 2008)



Nome comum: Ácido oxálico (AOx)

Massa molar: 90,03 g mol⁻¹

pKa: 1,25; 4,26 (HARRIS, 2008)



3.3 Experimento de sorção

A sorção e a dessorção do tiametoxam nas amostras de argilas do LVdf e MTo foram determinadas utilizando-se o método em batelada (“batch”). Em tubos de vidro, foram pesados 3 g de amostra de cada argila. Em seguida, foram adicionados 5 mL da solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ contendo tiametoxam nas concentrações 20 e 40 μmol L⁻¹. Posteriormente, foram adicionados 5 mL da solução dos ácidos orgânicos, nas concentrações 0, 200 e 400 μmol L⁻¹. O experimento foi conduzido em triplicata. Os tubos foram agitados, durante 4 horas, para LVdf, segundo Oliveira (2007) e 24 horas para o MTo, tempo suficiente para a solução entrar em equilíbrio com a argila. Em seguida, foram

centrifugados a 710 g, por 30 minutos. Foi retirada uma alíquota de 2 mL da solução aquosa, que foi filtrada em membrana de 0,45 µm (PTFE) e armazenada em geladeira para posterior análise utilizando-se a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A concentração do tiametoxam presente na argila foi calculada segundo a equação

$$C_s = \frac{(C_o - C_i) \times V}{M} \quad (2)$$

em que

C_s : concentração na argila ($\mu\text{mol g}^{-1}$);

C_o : concentração inicial na fase aquosa ($\mu\text{mol L}^{-1}$);

C_i : concentração pesticida no equilíbrio ($\mu\text{mol L}^{-1}$);

V: volume total da fase aquosa (L);

M: massa da argila (g).

A partir dessa equação, calculou-se o coeficiente de distribuição (K_d) do composto entre as fases sólida e aquosa, para todos os tratamentos (Equação 1).

Os tratamentos constituíram de um delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial $2 \times 2 \times 3 \times 3$, correspondente a duas classes de solos, duas concentrações de tiametoxam, três ácidos orgânicos, três concentrações de ácido, com três repetições, totalizando 108 parcelas experimentais.

3.4 Experimento de dessorção

Para o estudo da dessorção, logo após a centrifugação, foi retirada a fase aquosa, com auxílio de uma pipeta Pasteur; os tubos foram pesados, para se

determinar a solução oclusa e, em seguida, foram adicionados 10 mL da solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, retornando os tubos à mesa agitadora, na qual permaneceram por mais 4 e 24 horas, para LVdf e MTo, respectivamente. Após esse tempo, os tubos foram centrifugados a 710 g, por 30 minutos, retirando-se 2 mL da solução aquosa, que foram filtrados e armazenados em geladeira para posterior análise no HPLC, como descrito para sorção. A quantidade desorvida do tiametoxam foi analisada na concentração de equilíbrio. A concentração do tiametoxam presente na argila, após a desorção, foi calculada segundo a equação 3.

$$C_s = \frac{(C_t - C_o) \times V}{M} \quad (3)$$

em que

C_s : concentração na argila ($\mu\text{mol g}^{-1}$);

C_o : concentração inicial na fase aquosa ($\mu\text{mol L}^{-1}$);

C_t : concentração pesticida no equilíbrio ($\mu\text{mol L}^{-1}$);

V: volume total da fase aquosa (L);

M: massa da argila (g).

A partir dessa equação calculou-se o coeficiente de distribuição (K_d) do composto entre as fases sólida e aquosa, para todos os tratamentos (Equação 1).

O experimento de desorção também constituiu de um delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial $2 \times 2 \times 3 \times 3$, correspondente a duas classes de solos, duas concentrações de tiametoxam, três ácidos orgânicos, três concentrações de ácido, com três repetições, totalizando 108 parcelas experimentais.

3.5 Condições operacionais do cromatógrafo

Para a determinação quantitativa do tiametoxam foi utilizado o HPLC, modelo HP série 1100, operando com detector de ultravioleta. A coluna utilizada foi uma Ascentis[®] C18, 5 μm , 25 cm x 4,6 mm, sendo a fase móvel utilizada acetoneitrila/água ultrapura, na proporção 20/80 com fluxo de 1 mL min^{-1} , volume de injeção de 20 μL e comprimento de onda de 255 nm. Nessas condições, o tempo de retenção do tiametoxam foi em torno de 8 minutos.

A quantificação do tiametoxam foi realizada por comparação da área dos picos das amostras com a curva padrão de calibração.

3.6 Análises no infravermelho

Foram realizados ensaios de sorção e desorção, com ambas as argilas, contendo apenas os ácidos orgânicos nas concentrações de 0 e 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Após a centrifugação, foram retiradas amostras de argilas, as quais foram congeladas e liofilizadas até completamente secas. Em seguida, as argilas foram maceradas utilizando-se grau de ágata.

A análise dos grupos funcionais dos ácidos orgânicos presentes na superfície dos minerais foi realizada por espectroscopia na região do vermelho com transformada de Fourier (FTIR), em aparelho Bruker Vertex 70 V, com faixa espectral de 4.000 a 400 cm^{-1} . Para isso, foi realizada a técnica de reflectância total atenuada (ATR), na qual se empregou um cristal de seleneto de zinco de múltiplas reflexões. A aquisição dos espectros foi realizada à temperatura próxima de 17 $^{\circ}\text{C}$ e espectros de referência (background) foram adquiridos diretamente da cela vazia e limpa, tendo um novo espectro de referência sido coletado a cada amostra, para garantir a qualidade do espectro em relação à variação de CO_2 , vapores de água presentes na análise e possível

variação na linha de base. Cada espectro foi obtido com resolução de 4 cm^{-1} , por meio de 32 varreduras.

3.7 Análise estatística

Foram realizadas análises de variância para os valores de K_d , obtidos no ensaio de sorção e dessorção, sendo realizado um teste de médias (Scott-Knott), a 5% de significância, para comparação entre as médias, utilizando-se o programa Sisvar (FERREIRA, 1999).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos solos

Os difratogramas de raios X, a caracterização física, os teores de óxidos pelo ataque sulfúrico e os teores de cátions do complexo sortivo, de ambos os solos, estão representados nas Figuras 7 e 8 e nas Tabelas 3, 4 e 5, respectivamente.

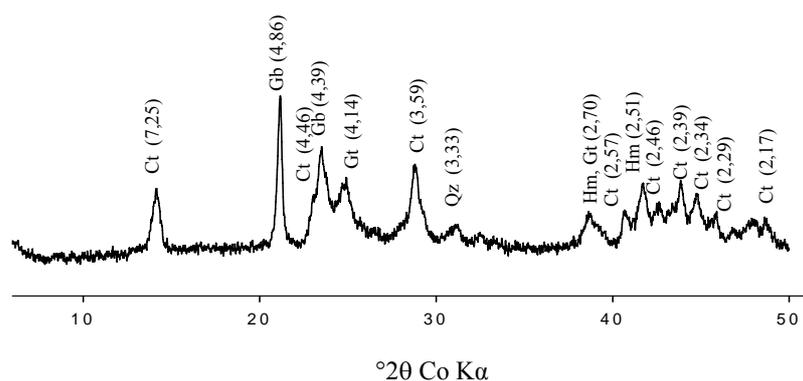


Figura 7 Difratogramas de raios X da fração argila do horizonte B do LVdf.
Ct: caulinita, Gb: gibbsita, Gt: goethita, Qz: quartzo, Hm: hematita

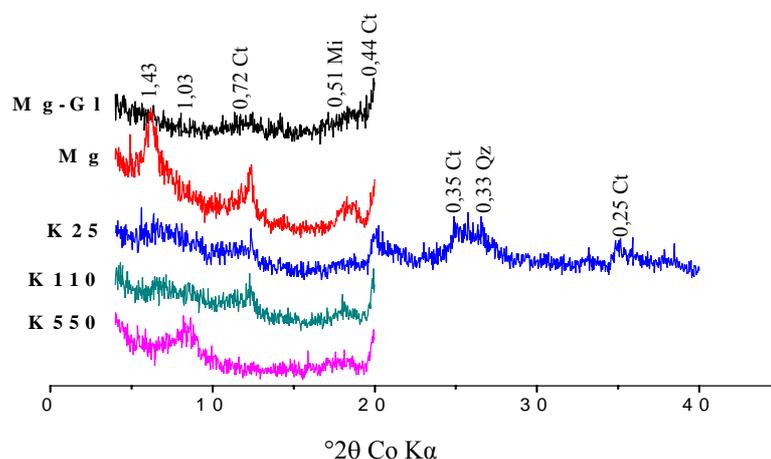


Figura 8 Difratoformas de raios X da fração argila orientada dos horizonte B do MTo. K- saturação com K; 550, 110 e 25 °C - temperatura dos tratamentos térmicos; MG - saturação com Mg; Mg + Gl - saturação com Mg e solvatação com glicerol

Tabela 3 Caracterização física das amostras do horizonte B de um Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) e um Chernossolo Argilúvico Órtico típico (MTo)

Solo	Argila	Silte	Areia
	-----g kg ⁻¹ -----		
LVdf	660	170	170
MTo	380	310	310

Tabela 4 Teores de óxidos no extrato sulfúrico, índice de intemperismo (Ki e Kr) e teor de matéria orgânica (MO) das amostras do horizonte B de um Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) e um Chernossolo Argilúvico Órtico típico (MTo)

Solo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ki ¹	Kr ²	MO
	----- % -----					dag kg ⁻¹
LVdf	20,11	36,66	17,72	0,93	0,71	2,70
MTo	38,83	29,71	9,80	2,22	1,83	1,39

¹Ki (1,7 x SiO₂/Al₂O₃) e ²Kr [1,7 x SiO₂/Al₂O₃ + (0,6 x Fe₂O₃)]

Tabela 5 Caracterização química das amostras do horizonte B de um Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) e Chernossolo Argilúvico Órtico típico (MTo)

Solo	pH ¹	H+Al	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	SB ²	T ³	T ⁴	V ⁵	M ⁶	SE ⁷	
		----- cmol _c dm ⁻³ -----									---- % ----		m ² g ⁻¹
LVdf	5,2	6,78	0,016	0,4	0,1	0,5	0,52	1,02	7,3	7,1	49	108	
MTo	5,9	6,90	0,09	11,5	7,4	1,50	18,9	20,4	25,8	73	7,3	526	

¹pH em água: relação (1:2,5); ²SB, soma de bases trocáveis; ³t, capacidade de troca catiônica efetiva, ⁴T, capacidade de troca de cátions a pH 7,0; ⁵V, índice de saturação por bases; ⁶m, índice de saturação por alumínio; ⁷SE, superfície específica na fração argila

A classe dos Latossolos é amplamente difundida no território brasileiro, sendo conhecida pelo seu alto estágio de intemperização, que a destituiu de minerais menos resistentes ao intemperismo (EMBRAPA, 2006). Dessa forma, possuem mineralogia da fração argila predominantemente formada por minerais silicatados do tipo 1:1, óxidos de Fe e Al, dentre os quais se podem citar caulinita, goethita/hematita e gibbsita, respectivamente (FONTES; CAMARGO; SPOSITO, 2001), conforme visto no difratograma de raios x (Figura 7).

O LVdf é um solo com altos valores de saturação por alumínio e baixa saturação por base (Tabela 5) e teores elevados de Fe_2O_3 (Tabela 4). Possui textura argilosa (Tabela 3), ocorre em relevo suave ondulado e é um tipo de solo bem drenado, profundo, friável ou muito friável.

A partir do método do ataque sulfúrico, que atua principalmente sobre a fração argila, é possível inferir sobre o intemperismo dos solos, baseando-se nos índices K_i e K_r . Esses índices estão associados ao grau de intemperismo sob um ponto de vista pedológico e quanto menor for o valor de K_i e K_r , mais intemperizado será o solo, refletindo, dessa forma, em perda de sílica do solo e o aumento dos teores de óxidos de Fe e Al.

Conforme se observa nos dados da Tabela 3, o valor de K_i para o LVdf é de 0,93, evidenciando baixa quantidade de minerais silicatados, principalmente devido à facilidade de perda de sílica, dado seu ambiente de formação (RODRIGUES; KLAMT, 1978; VIDAL-TORRADO et al., 2006). Os valores de K_i e K_r para os Latossolos permitem caracterizar a fração argila quanto à predominância mineral, sendo considerados caulíníticos quando $K_i > 0,75$ e $K_r > 0,75$, caulíníticos – oxídicos, com $K_i > 0,75$ e $K_r \leq 0,75$ ou gibbsíticos-oxídicos, em que $K_i \leq 0,75$ e $K_r \leq 0,75$ (EMBRAPA, 2006). Com base nesta análise, o LVdf é classificado como caulínítico-oxídico, o que corrobora os dados obtidos no difratograma de raios X (Figura 7).

Já o Chernossolo Argilúvico é uma classe de solo caracterizada por possuir características diferenciais. Fisicamente, são solos mais rasos, mais susceptíveis à erosão e com presença de minerais expansíveis, o que torna o seu manejo físico mais difícil. Quimicamente, apresentam teores bem superiores de cátions trocáveis, com predomínio de Ca^{2+} e Mg^{2+} e baixos valores de alumínio (Tabela 6). São solos normalmente pouco coloridos, bem a imperfeitamente drenados, tendo a presença de A chernozêmico sobrejacente ao horizonte B textural (Bt), que apresenta argila de alta atividade, como a esmectita, a qual, aparentemente, apresenta-se em maior proporção que a caulinita, conforme visto no difratograma de raios x (Figura 8).

Pelo difratograma de raios X (Figura 8), a esmectita foi identificada neste solo por meio de reflexões a 1,430 nm, que se expandiram quando na presença de Mg^{2+} . Quando saturada com K^+ e submetida aos tratamentos térmicos (25, 110 e 550 °C), verificaram-se o colapso e a redução do espaçamento basal referente à esmectita. Com o aquecimento a 500 °C, além do colapso da estrutura, houve um deslocamento do pico para 1,0 nm.

O alto valor de K_i deste solo (Tabela 3) indica que este apresenta intemperismo intermediário (ARAÚJO, 2011). Além disso, Mello et al. (1995) sugerem presença de argilominerais 2:1, quando o valor de K_i é superior a 2,2, o que corrobora os dados obtidos no difratograma de raios X (Figura 8)

4.2 Experimento de sorção

Na Tabela 6 encontra-se o resumo da análise de variância (ANAVA) para os valores de K_d , obtidos do experimento de sorção, nas concentrações de 20 e 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de tiametoxam, em função das variáveis solo, ácidos orgânicos (AO) e concentração de ácidos orgânicos.

Tabela 6 Resumo da análise de variância para KD, nas concentrações de 20 e 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$, em função das variáveis solo, ácido orgânico e concentração de ácido orgânico

Fonte de variação	GL	Quadrado médio e sua significância	
		Kd (20 $\mu\text{mol L}^{-1}$)	Kd (40 $\mu\text{mol L}^{-1}$)
Solo	1	12,89*	17,77*
AO	2	0,01 ^{NS}	0,04 ^{NS}
Conc. AO	2	0,09*	0,04 ^{NS}
Solo x AO	2	0,05 ^{NS}	0,01 ^{NS}
Solo x Conc. AO	2	0,28*	0,10*
AO x Conc. AO	4	0,01 ^{NS}	0,02 ^{NS}
Solo x Conc AO x AO	4	0,04 ^{NS}	0,02 ^{NS}
resíduo	36	0,66	0,02
CV (%)		12,35	12,91

*($p < 0,05$); ^{NS} não significativo, pelo Teste de F

Segundo a ANAVA, os resultados de Kd com tiametoxam, em ambas as concentrações, mostraram-se significativos para a interação dupla entre solo e concentração de ácido. Os resultados dessa interação para o tiametoxam na concentração de 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 Valores médios de Kd (L kg^{-1}) obtidos a partir da concentração de 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TMX

Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Solo	
	LVdf	MTo
0	0,687 Ba	1,381 Ab
200	0,634 Ba	1,721 Bb
400	0,501 Aa	1,651 Bb

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na linha e maiúscula na coluna pertencem a um mesmo grupo, pelo teste de Skott-Knott, a 5% de probabilidade

Pelos dados da Tabela 7 observa-se que, em todos os tratamentos, os solos estudados apresentaram comportamentos distintos, tendo o MTo apresentado maior capacidade de sorção do tiametoxam, em comparação com o LVdf.

De acordo com Tan (1998), a sorção é dependente não somente da carga da superfície, mas também da área superficial. A quantidade de material sorvido é diretamente proporcional à superfície específica. Assim, a sorção será grande se a área superficial for grande.

Os argilominerais expansivos (Figura 3), como a esmectita e a vermiculita, por terem sítios ativos tanto externos (os oxigênios dos tetraedros) como internos (espaço entrecamadas), apresentam alta área superficial específica, em torno de 600 a 800 m^2g^{-1} , o que favorece a sorção de contaminantes orgânicos, como pesticidas (TAN, 1998).

Já em minerais do tipo 1:1, como a caulinita (Figura 2), por causa da forte ligação entre as camadas (ligação de hidrogênio), a penetração de compostos no espaço intermicelar é muito difícil. Dessa forma, estes minerais apresentam somente sítios ativos externos e, como consequência, sua superfície específica é baixa, em torno de 10 a 20 m^2g^{-1} , o que torna a sorção nesses minerais menos acentuada (MELO; WYPYCH, 2009; TAN, 1998).

Isso explica o maior valor de K_d encontrado no MTo, uma vez que, de acordo com os difratogramas de raios X (Figura 9), este solo possui presença definida de argilominerais expansivos, que contribui significativamente para valores maiores de superfície específica, de 526 m^2g^{-1} , em comparação com LVdf, que apresenta superfície específica bastante inferior, 108 m^2g^{-1} , em virtude da sua mineralogia. Esses valores contrastantes de superfície específica são consequência da mineralogia mais ativa e do menor tamanho de partícula de minerais encontrados no MTo.

De acordo com Oliveira Júnior e Regitano (2009), a ligação de hidrogênio constitui um importante mecanismo de sorção para pesticidas que apresentam polaridade, mas não são ionizáveis, como é o tiametoxam. Segundo esses mesmos autores, ligações de hidrogênio envolvem forças de atração intermoleculares, nas quais um átomo de hidrogênio se liga a átomos eletronegativos que contêm pares de elétrons isolados, principalmente N, O ou F. Para Lavorenti, Prata e Regitano (2003), a maioria das moléculas de pesticidas possui grupos com potencial para formar ligações de hidrogênio, porém, o papel de tais ligações na sorção ainda é incerto. De qualquer modo, a possibilidade de ligações de hidrogênio entre o soluto e o adsorvente parece possível, embora haja apenas evidências indiretas de sua ocorrência até o presente momento.

Em geral, o tiametoxam apresentou baixos valores de sorção. O mesmo foi observado em alguns trabalhos, como os de Castro (2005), Oliveira (2007) e Urzedo et al. (2006). Segundo estes autores, a baixa sorção do tiametoxam deve-se à solubilidade em água relativamente alta (Tabela 1). Dessa forma, o composto tende a se ligar com as moléculas de água do que aos colóides do solo.

Em relação à presença de ácidos orgânicos, estes tiveram comportamento distinto entre os solos. Segundo Kubicki et al. (1999), a interação entre ácidos orgânicos com superfícies minerais pode afetar o comportamento de contaminantes orgânicos, o que pode influenciar o destino desses no meio ambiente. Quanto à adição de diferentes concentrações de ácidos orgânicos, observa-se que, para o MTo, essa adição contribuiu favoravelmente para o aumento da sorção do tiametoxam, porém, não houve diferença entre os valores de K_d obtidos entre as concentrações de 200 e 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Os compostos orgânicos contribuem para uma maior expansão das entrecamadas de argilominerais 2:1, como é o caso desse solo, o que, conseqüentemente, permite que mais moléculas de tiametoxam ocupem esse

espaço (TAN, 1998). Essa expansão do espaçamento basal de argilominerais pela adição de compostos orgânicos já foi observada em outros trabalhos, como o de Naidja e Huang (1994), que estudaram a adsorção de ácido aspártico em montmorilonita e o de Kubicki et al. (1999), que analisaram o comportamento de ácidos carboxílicos, entre eles os ácidos oxálicos e acético, em diversos minerais, entre eles argilominerais 2:1 expansíveis.

Além disso, a presença de ácidos orgânicos nas entrecamadas aumenta o número de sítios ativos (Figura 9), o que permite que as moléculas de tiametoxam interajam não somente com as moléculas de água e oxigênios presentes nas entrecamadas, mas com os hidrogênios e oxigênios dos ácidos orgânicos, possivelmente por ligação de hidrogênio.

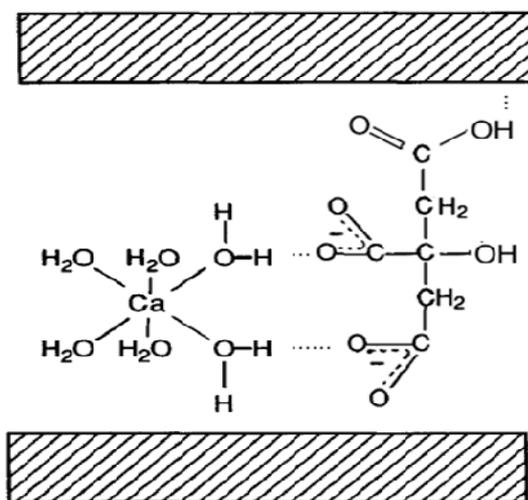


Figura 9 Interação de ácido cítrico e entrecamadas de minerais 2:1 expansíveis
Fonte: Adaptado de Naidja e Huang (1994)

Já para o LVdf, os valores de K_d na presença de ácido orgânico apresentaram valores estatisticamente distintos apenas para a concentração de $400 \mu\text{mol L}^{-1}$, provocando, neste caso, redução da sorção do tiametoxam. Isto

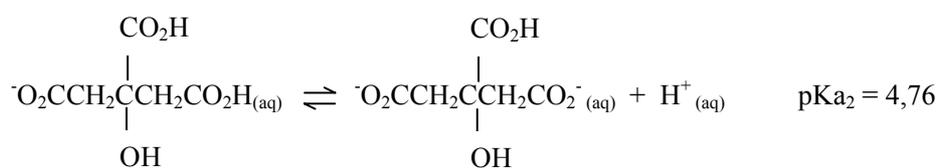
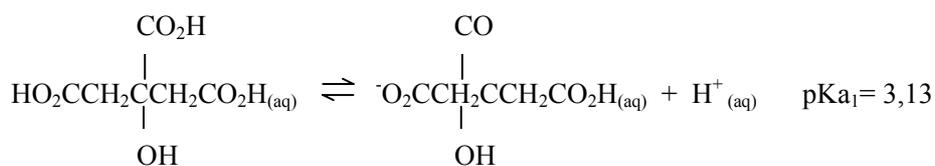
pode ser atribuído à competição entre o tiametoxam e os ácidos pelos sítios ativos da fração mineral do LVdf.

Considerando-se o pH do solo (Tabela 5) e a constante de dissociação dos ácidos (pKa) (Tabela 2), os ácidos orgânicos deste trabalho se encontram nas seguintes formas no LVdf:

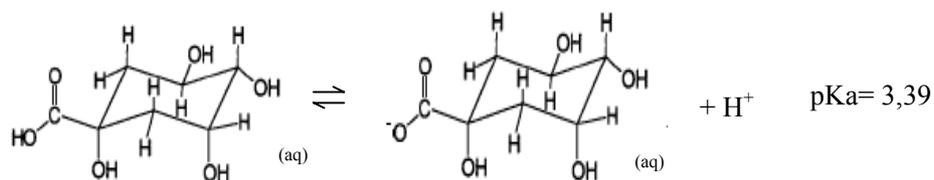
a) ácido oxálico



b) ácido cítrico



c) ácido quínico



Evanko e Dzombak (1998) estudaram a formação de complexos entre os grupos funcionais dos ácidos orgânicos e os hidróxidos da superfície de óxidos de ferro e concluíram que, com o decréscimo do valor do pH, os sítios da superfície dos óxidos e hidróxidos ficam com carga neutra ou positiva (OH^0 ou OH_2^+). Neste caso, a ligação ferro-oxigênio fica mais fraca, em virtude da densidade de elétrons da ligação, e a hidroxila ou a hidroxila protonada, na forma de OH^0 ou OH_2^+ , respectivamente, são trocadas com os grupos funcionais do ácido orgânico de forma específica.

Como se pode perceber pelas reações mostradas anteriormente, a forma predominante do ácido oxálico no solo, nas condições de pH em que se encontra, possui dois átomos de oxigênio, dos quais cada um deles tem pares de elétrons não compartilhados. Assim, esses oxigênios se ligam com o metal da superfície do mineral por adsorção específica, deslocando uma molécula de água para a solução (Figura 10).

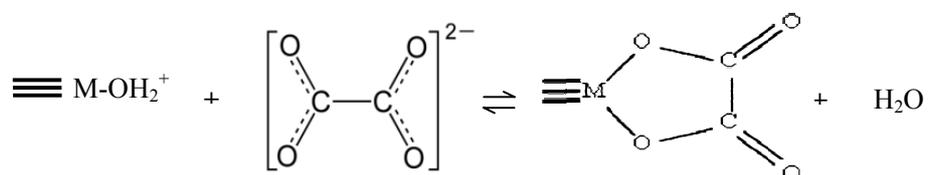


Figura 10 Reação entre a superfície de minerais e oxalato
Fonte: Adaptado de Schwaezenbach et al. (2003)

Como, nessas mesmas condições de pH, a forma predominante do ácido cítrico também tem dois átomos de oxigênio, dos quais cada um tem pares de elétrons não compartilhados, seu mecanismo de interação com as superfícies dos minerais assemelha-se à interação do oxalato com a superfície de minerais, conforme Figura 10.

Já a forma predominante do ácido quínico tem apenas um átomo de oxigênio com pares de elétrons não compartilhados e, dessa forma, esse ácido se liga apenas a um ponto de coordenação com o metal (Figura 11).

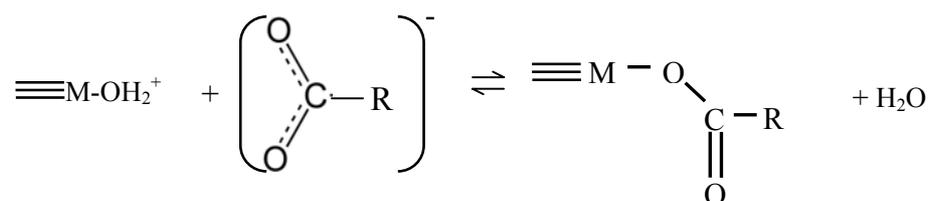


Figura 11 Reação entre as superfícies do mineral e do ácido monocarboxílico
Fonte: Adaptado de Evanko e Dzombak (1998)

Segundo Alleoni, Mello e Rocha (2009), a afinidade entre o adsorbato e as superfícies adsorventes varia de acordo com vários fatores, entre eles a concentração do adsorbato. Em concentração maior de ácido orgânico, este passou a competir com o tiametoxam pela ocupação dos sítios ativos. Segundo Moreira (2004), a competição pelos sítios ativos diminui a adsorção máxima do adsorbato.

Dessa forma, pode-se dizer que, devido às reações dos ácidos orgânicos com as hidroxilas da superfície dos minerais, os sítios de troca estariam menos disponíveis para reagirem com o tiametoxam e isso explicaria o menor valor de K_d encontrado para o LVdf na concentração de $400 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Em contrapartida, isso não foi observado para a concentração de $200 \mu\text{mol L}^{-1}$. Neste caso, por haver menor competição entre o ácido orgânico e o tiametoxam pelos sítios ativos, a molécula do pesticida tivesse maior interação com as superfícies dos minerais.

Na Tabela 8 encontram-se os valores de K_d , da interação dupla significativa entre solo e concentração de ácido, conforme mostrado na Tabela de ANOVA (Tabela 6), obtidos com tiametoxam na concentração de $40 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Tabela 8 Valores médios de Kd ($L\ kg^{-1}$), obtidos para a concentração de $40\ \mu\text{mol}\ L^{-1}$ de TMX

Concentração ($\mu\text{mol}\ L^{-1}$)	Solo	
	LVdf	MTo
0	0,621 Aa	1,599 Ab
200	0,570 Aa	1,834 Bb
400	0,586 Aa	1,786 Bb

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na linha e maiúscula na coluna pertencem a um mesmo grupo, pelo teste de Skott-Knott, a 5% de probabilidade

Conforme se observa na Tabela 8, alguns resultados apresentaram comportamento semelhante aos obtidos com tiametoxam na concentração de $20\ \mu\text{mol}\ L^{-1}$ (Tabela 7). Os valores de Kd, no MTo, também foram superiores ao do LVdf. Além disso, eles apresentaram o mesmo comportamento na presença dos ácidos orgânicos, em ambas as concentrações. Porém, para o LVdf, o valor de Kd na presença de ácidos orgânicos, na concentração de $400\ \mu\text{mol}\ L^{-1}$, apresentou comportamento distinto, quando em maior concentração de tiametoxam (Tabela 8).

De acordo com os dados da Tabela 8, os valores de Kd para LVdf com presença de ácido, nas concentrações de 200 e $400\ \mu\text{mol}\ L^{-1}$ e sem ácido não diferiram estatisticamente, o que indica que, para este caso, a presença de ácido orgânico, nestas concentrações, não influenciou a sorção do tiametoxam. Isso ocorre devido ao aumento da concentração do tiametoxam que, provavelmente, diminui a competição pelos sítios ativos do LVdf e, como resultado, favoreceu sua ligação com a superfície dos minerais.

É importante ressaltar que, para o experimento de sorção, com ambas as concentrações de tiametoxam, não houve diferença estatística ($p > 0,05$) entre os tipos de ácidos, ou seja, os ácidos cítrico, quínico e oxálico tiveram comportamento semelhante na sorção do tiametoxam, em ambos os solos.

Segundo Jones et al. (2003), ácidos orgânicos se comportam de maneira diferente com a fase sólida do solo, estando o grau de associação diretamente relacionado com a carga do ácido e o pH da solução. Em geral, ácidos monovalentes são fracamente adsorvidos na fase sólida, enquanto ácidos divalentes são adsorvidos em um grau maior, e a maior adsorção ocorre para ácidos trivalentes.

O comportamento semelhante encontrado para os três ácidos orgânicos pode ser explicado pela diferença de tamanho da molécula e a quantidade de sítios ativos entre eles. Para o LVdf, o esperado seria que o ácido quínico, por ser monovalente, fosse adsorvido mais fracamente à superfície do mineral, o que lhe possibilitaria maior interação da molécula de tiametoxam, o que resultaria em um valor de K_d maior. Já os ácidos cítrico e oxálico, por possuírem a mesma forma ionizada, ambos com dois oxigênios com deficiência de elétrons, teriam adsorção semelhante e esta seria mais forte, o que diminuiria a interação do tiametoxam com os minerais, ou seja, valores de K_d menor. Porém, observando-se o ácido quínico (Tabela 2), supõe-se que a presença de um ciclo em sua estrutura causaria um maior efeito estérico, dificultando a interação do tiametoxam com a superfície, o que tornaria o valor de K_d de tiametoxam na presença deste ácido semelhante aos obtidos com os ácidos cítrico e oxálico.

Já para o MTo, seriam esperados maiores valores de K_D , quando na presença dos ácidos cítrico e quínico, uma vez que estes teriam um maior número de hidroxila e hidrogênios, ou seja, maior quantidade de sítios ativos, ao passo que o ácido oxálico, por ter menor quantidade de sítios, contribuiria menos para a sorção do tiametoxam. Porém, devido ao fato de os ácidos cítrico e quínico terem maior tamanho molecular, menos moléculas conseguiriam entrar nas entrecamadas, ao contrário do ácido oxálico que, sendo de menor tamanho, conseguiria ter maior acesso. Dessa forma, o número de sítios se igualaria e isto explicaria a não diferença estatística entre os ácidos orgânicos para este solo.

4.3 Experimento de dessorção

A intensidade da dessorção reflete o grau de reversibilidade do processo sortivo. Em alguns casos, a sorção é completamente reversível; em outros, apenas parte do pesticida sorvido retorna à solução. Isso depende, basicamente, da energia de ligação da sorção. Assim, se as ligações forem relativamente fracas, o rompimento é favorecido e o composto retorna para a solução (OLIVEIRA JÚNIOR; REGITANO, 2009).

Na Tabela 9 encontra-se o resumo da análise de variância (ANAVA) para os valores de Kd de dessorção nas concentrações de 20 e 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de tiametoxam, em função das variáveis solo, ácidos orgânicos (AO) e concentração de ácidos orgânicos.

Tabela 9 Resumo da análise de variância para Kd de dessorção nas concentrações de 20 e 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$, em função das variáveis solo, ácido orgânico e concentração de ácido orgânico

Fonte de variação	GL	Quadrado médio e sua significância	
		Kd (20 $\mu\text{mol L}^{-1}$)	Kd (40 $\mu\text{mol L}^{-1}$)
Solo	1	518,17*	176,16*
AO	2	3,80 ^{NS}	4,00 ^{NS}
Conc. AO	2	7,15 ^{NS}	1,28 ^{NS}
Solo x AO	2	3,05 ^{NS}	0,50 ^{NS}
Solo x Conc. AO	2	20,27*	7,34*
AO x Conc. AO	4	5,14 ^{NS}	2,14 ^{NS}
Solo x Conc AO x AO	4	1,17 ^{NS}	0,30 ^{NS}
resíduo	36	2,49	1,67
CV (%)		30,33	19,59

*($p < 0,05$); ^{NS} não significativo, pelo Teste de F

Segundo a ANAVA, os resultados de Kd de dessorção com tiametoxam, em ambas as concentrações, mostraram-se significativos para a interação dupla entre solo e concentração de ácido. Os resultados dessa interação para o tiametoxam na concentração de 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 Valores de Kd para dessorção (L kg^{-1}), obtidos a partir da concentração de 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de TMX

Concentrações ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Solo	
	LVdf	MTo
0	2,416 Aa	6,581 Ab
200	1,215 Aa	9,614 Bb
400	2,695 Aa	8,717 Bb

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na linha e maiúscula na coluna pertencem a um mesmo grupo, pelo teste de Skott-Knott, a 5% de probabilidade

Observa-se que, para todos os tratamentos, o LVdf apresentou menor Kd para dessorção, relativamente ao MTo, ou seja, menor quantidade de tiametoxam permaneceu sorvida no LVdf após a dessorção. Isso é atribuído ao fato de a sorção do tiametoxam neste solo ser relativamente mais fraca, uma vez que essa retenção ocorreu apenas em superfície externa, em virtude da mineralogia deste solo (Figura 8). Dessa forma, o rompimento da ligação é mais favorecido.

Quanto à adição de ácidos orgânicos, nas concentrações de 200 e 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$, ela não influenciou a dessorção do tiametoxam no LVdf. Estatisticamente os valores de Kd de dessorção com e sem ácido não diferiram entre si. Esperava-se que o Kd de dessorção do tiametoxam com ácido na concentração de 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ fosse inferior, uma vez que ocorreu uma menor sorção inicial para este tratamento (Tabela 7). Porém, a presença de ácidos

orgânicos ligados à superfície parece ter provocado enfraquecimento das ligações do tiametoxam, o que, conseqüentemente, proporcionou alta taxa de dessorção. Sendo assim, os valores de dessorção para todos os tratamentos não foram diferentes neste solo.

Em contrapartida, para o MTo, a adição de ácidos orgânicos, em ambas as concentrações, diminuiu a dessorção do tiametoxam, ou seja, o produto ficou mais sorvido ao solo, quando na presença de ácidos orgânicos. Isso ocorreu em virtude do aumento de sítios ativos pelos ácidos e, assim, o tiametoxam ligou-se mais fortemente ao mineral, dificultando seu retorno para a solução.

Na Tabela 11 encontram-se os valores de K_d de dessorção obtidos da interação dupla significativa entre solo e concentração de ácido, conforme mostrado na tabela de ANAVA (Tabela 9), utilizando tiametoxam na concentração de $40 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Tabela 11 Valores de K_d de dessorção (L kg^{-1}) obtidos a partir da concentração de $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ de TMX

Concentrações ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Solo	
	LVdf	MTo
0	5,210 Aa	7,362 Ab
200	4,627 Aa	8,869 Bb
400	5,219 Aa	8,984 Bb

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na linha e maiúscula na coluna pertencem a um mesmo grupo, pelo teste de Skott-Knott, a 5% de probabilidade

Em geral, não houve comportamento distinto para a dessorção do tiametoxam em ambas as concentrações do pesticida. De acordo com os dados da Tabela 11, o MTo foi o solo que também obteve o menor valor de dessorção

nessa concentração do pesticida em solução e a presença de ácidos orgânicos também contribuiu para a menor dessorção.

Para o LVdf, a adição de ácidos orgânicos não interferiu nos valores de dessorção, uma vez que a presença de ácidos não influenciou a sorção inicial do tiametoxam (Tabela 8).

É importante observar que, em geral, os valores de K_d para a dessorção mostraram-se superiores aos obtidos no experimento de sorção (Tabelas 7 e 8). Isso mostra que, mesmo havendo dessorção do produto, esse retorno à solução não é completo, ficando parte do produto retido nos solos. Esse fenômeno é chamado de histerese e é notado quando as curvas de adsorção não coincidem com as curvas de dessorção, indicando certa resistência do adsorvente em liberar o adsorvato para a solução, dando assim ideia da afinidade pelo material (MCBRIDE, 1994).

Segundo Koskinen e Harper (1990), vários fatores têm sido propostos para a contribuição deste fenômeno e os mais aceitos são falhas no estabelecimento do equilíbrio na dessorção e problemas inerentes ao método de determinação.

Tal fenômeno tem sido frequentemente observado na sorção de pesticidas em solos (DING et al., 2011; GAO et al., 1998; HERWIG et al., 2001), incluindo o tiametoxam (CASTRO, 2005; OLIVEIRA, 2007; URZEDO et al., 2006). Estes autores utilizaram a equação de Freundlich linearizada, ou seja, $\log C_s = \log K_f + (1/n) \log C_e$, em que C_s é a concentração sorvida, C_e é a concentração em equilíbrio, $1/n$ é a constante que expressa a linearidade da equação e K_f é a constante de Freundlich.

Segundo esses autores, o K_f obtido do processo de dessorção foi superior ao da sorção e esse fenômeno indica que diferentes forças de interação estão envolvidas nos processos, requerendo mais energia para a molécula

sorvida retornar à solução, durante o ensaio de dessorção, do que sair da solução e ir para a fase sólida, durante o ensaio de sorção.

No presente trabalho, não foi possível a proceder à elaboração de isotermas de sorção, uma vez que foi analisada a sorção do tiametoxam em apenas duas concentrações, sendo que o indicado para estudos de isotermas é trabalhar com uma faixa ampla de concentrações.

4.4 Análise no infravermelho

A técnica de infravermelho tem sido aplicada para estudos de grupos funcionais de compostos orgânicos, tais como hidróxidos, carboxílicos, alifáticos e aromáticos, dentre outros, em diferentes situações, como, por exemplo, na determinação de mecanismos de retenção de vários compostos orgânicos em superfícies complexas, como minerais de argila, uma vez que essa técnica informa as frequências vibratórias do ligante orgânico sobre as superfícies, o que permite predizer como os grupos funcionais interagem no processo de sorção (ABREU JÚNNIOR et al., 2009; KUBICKI et al., 1999; KOSKINEN; HARPER, 1990).

Nas Figuras 12 e 13 observam-se os espectros de infravermelho obtidos após o experimento de sorção, para cada solo, sem e com adição de $400 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cada ácido orgânico.

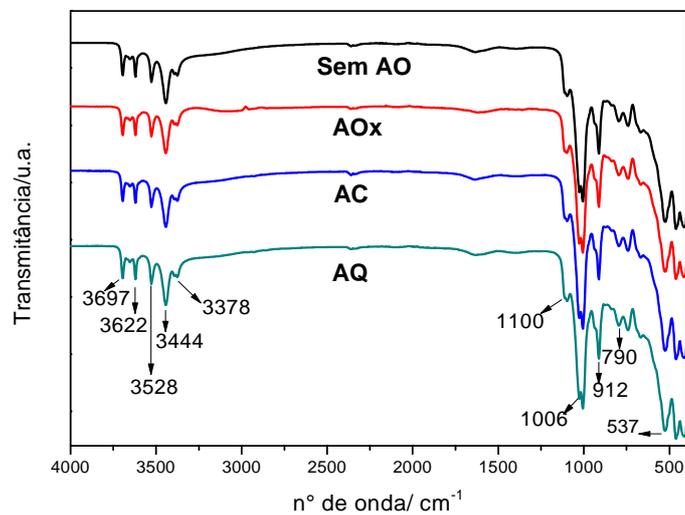


Figura 12 Espectro de ATR-FTIR para LVdf, sem e com adição de ácidos orgânicos ($400 \mu\text{mol L}^{-1}$), após o experimento de sorção

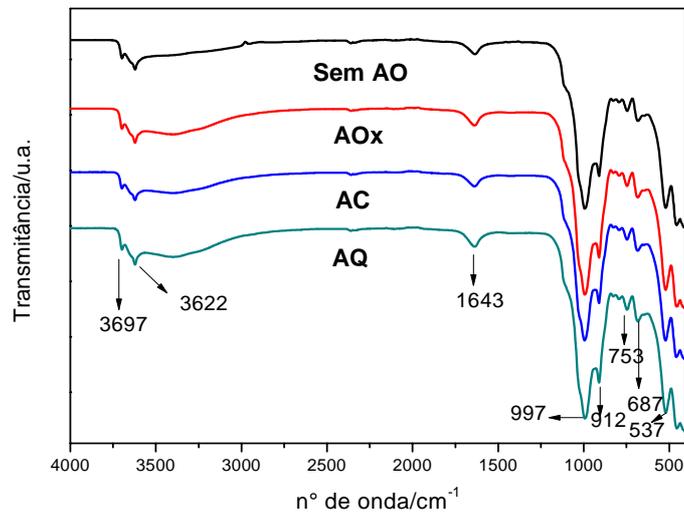


Figura 13 Espectro de ATR-FTIR para MTo, sem e com adição de ácidos orgânicos ($400 \mu\text{mol L}^{-1}$), após o experimento de sorção.

Analisando-se os espectros do LVdf (Figura 12), observam-se bandas nas regiões de 3.697 e 3.622 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao estiramento vibracional de grupo hidroxila interno e externo da caulinita, respectivamente. Outra banda característica de caulinita ocorre na região entre 1.100 a 830 cm^{-1} , referente à ligação Si-O. Essas bandas foram identificadas no espectro como 1.100 e 1.006 cm^{-1} . Bandas nas regiões de 3.528, 3.444, 3.378 e 912 cm^{-1} podem ser atribuídas à gibbsita. A goethita tem absorção em, aproximadamente, 790 cm^{-1} , referente à ligação Fe-O-OH. A hematita tem absorção em número de onda abaixo de 750 cm^{-1} , indicativo de ligação Fe-O (HENRIQUES, 2012; MAKÓ et al., 2006; RUSSEL; FRASER, 1994; SALES, 2011).

Os espectros do MTo (Figura 13) também apresentam bandas nas regiões de 3.697 e 3.622 cm^{-1} , referentes as estiramento vibracional de grupo hidroxila interno e externo da caulinita, além de banda na região de 997 e 912 cm^{-1} , referente à ligação Si-O da caulinita. Apresentam também bandas na região de 753 cm^{-1} , referente à goethita e bandas com número de onda abaixo de 750 cm^{-1} , indicativo de ligação Fe-O de hematita. Este ainda apresenta banda na região de 1.643 cm^{-1} , referente à deformação angular da água de hidratação presente na região entrecamadas, característica de argilominerais expansivos (HENRIQUES, 2012; LEITE; RAPOSO; SILVA, 2008; MAKÓ et al., 2006).

As mesmas bandas foram observadas para os espectros obtidos após o experimento de dessorção, conforme Figuras 14 e 15.

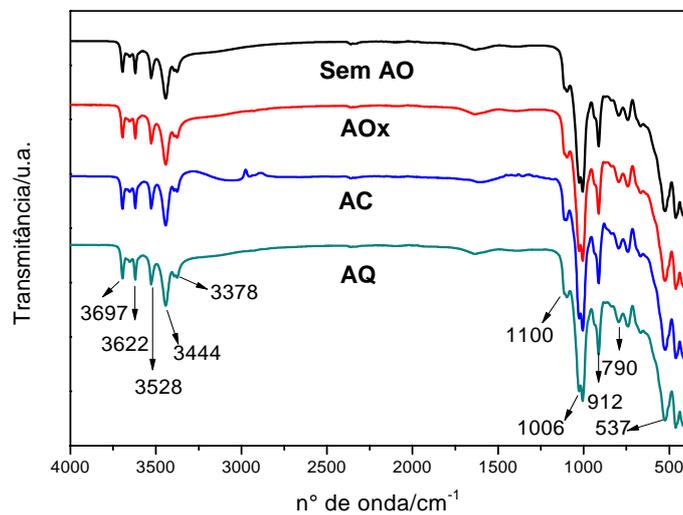


Figura 14 Espectro de ATR-FTIR para LVdf, sem e com adição de ácidos orgânicos ($400 \mu\text{mol L}^{-1}$), após o experimento de dessorção

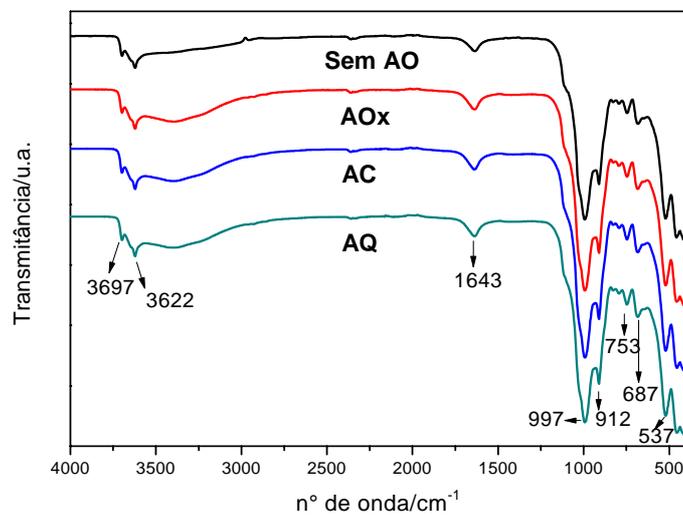


Figura 15 Espectro de ATR-FTIR para MTo, sem e com adição de ácidos orgânicos ($400 \mu\text{mol L}^{-1}$), após o experimento de dessorção

Observe-se que, em todos os espectros, tanto referentes à sorção quanto a dessorção, não houve nenhuma banda atribuída a ácidos carboxílicos, como ligação C=O na região de 1.730 e 1.700 cm^{-1} , principal banda característica destes compostos. Isso se deve, provavelmente, à baixa concentração de ácidos orgânicos utilizada no experimento. Segundo Koskinen e Harper (1990), a aplicação de espectroscopia de infravermelho é promissora para estudos de mecanismos de sorção, entretanto, a alta concentração exigida pela técnica limita sua utilização.

Kubicki et al. (1999) também estudaram a interação de diversos ácidos carboxílicos, entre eles os ácidos oxálico e cítrico, com alguns minerais, utilizando a técnica de ATR-FTIR. Porém, as concentrações de ácidos utilizadas por esses autores foram superiores às do presente trabalho. Dessa forma, eles puderam propor mecanismos de interações entre os ácidos e os minerais.

Assim, para melhor ilustrar a interação dos ácidos com os minerais, foram feitos, novamente, ensaios de sorção e dessorção, porém, com os ácidos orgânicos na concentração de 0,5 mol L^{-1} , em ambos os solos (Figuras 16 e 17).

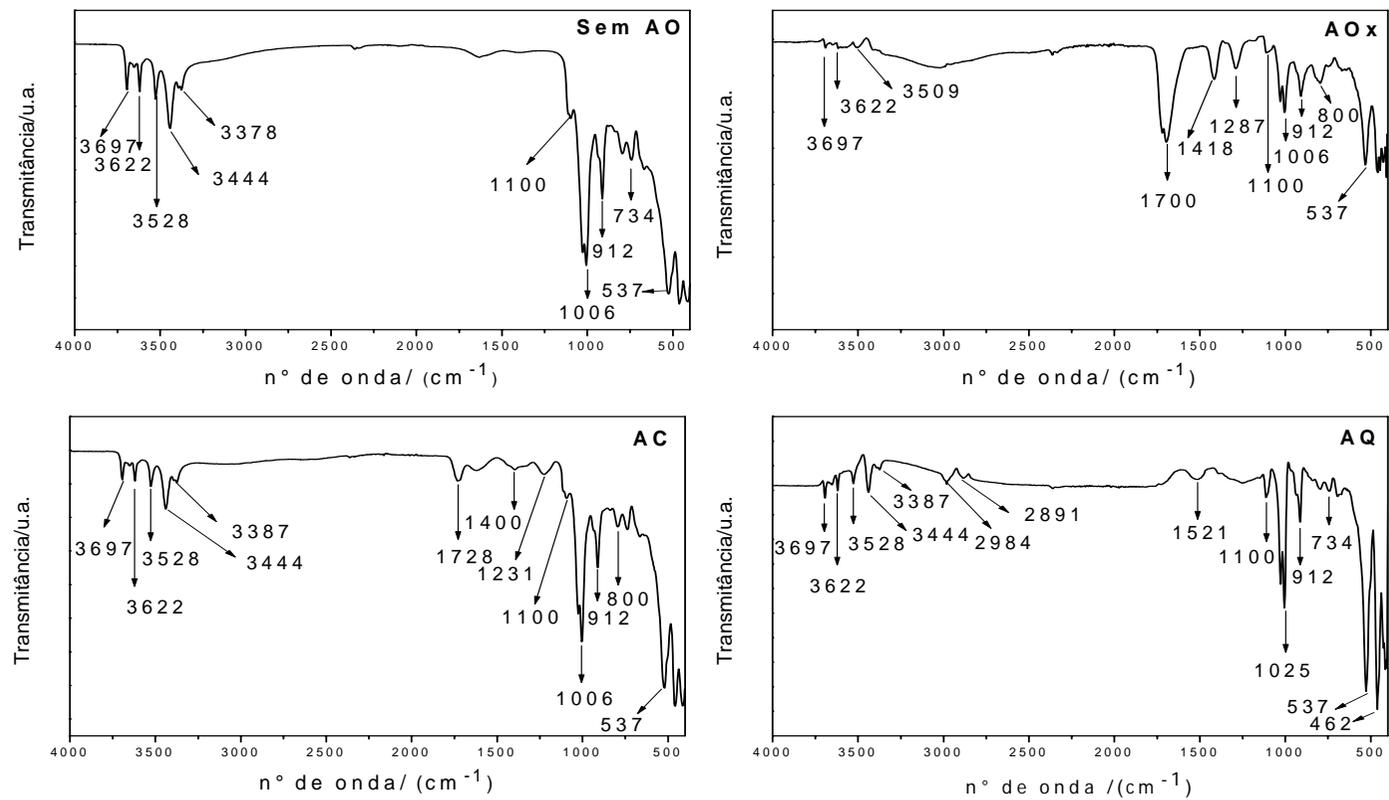


Figura 16 Espectro de ATR-FTIR para LVdf, sem e com adição de ácidos orgânicos 0,5mol L⁻¹, após o experimento de sorção

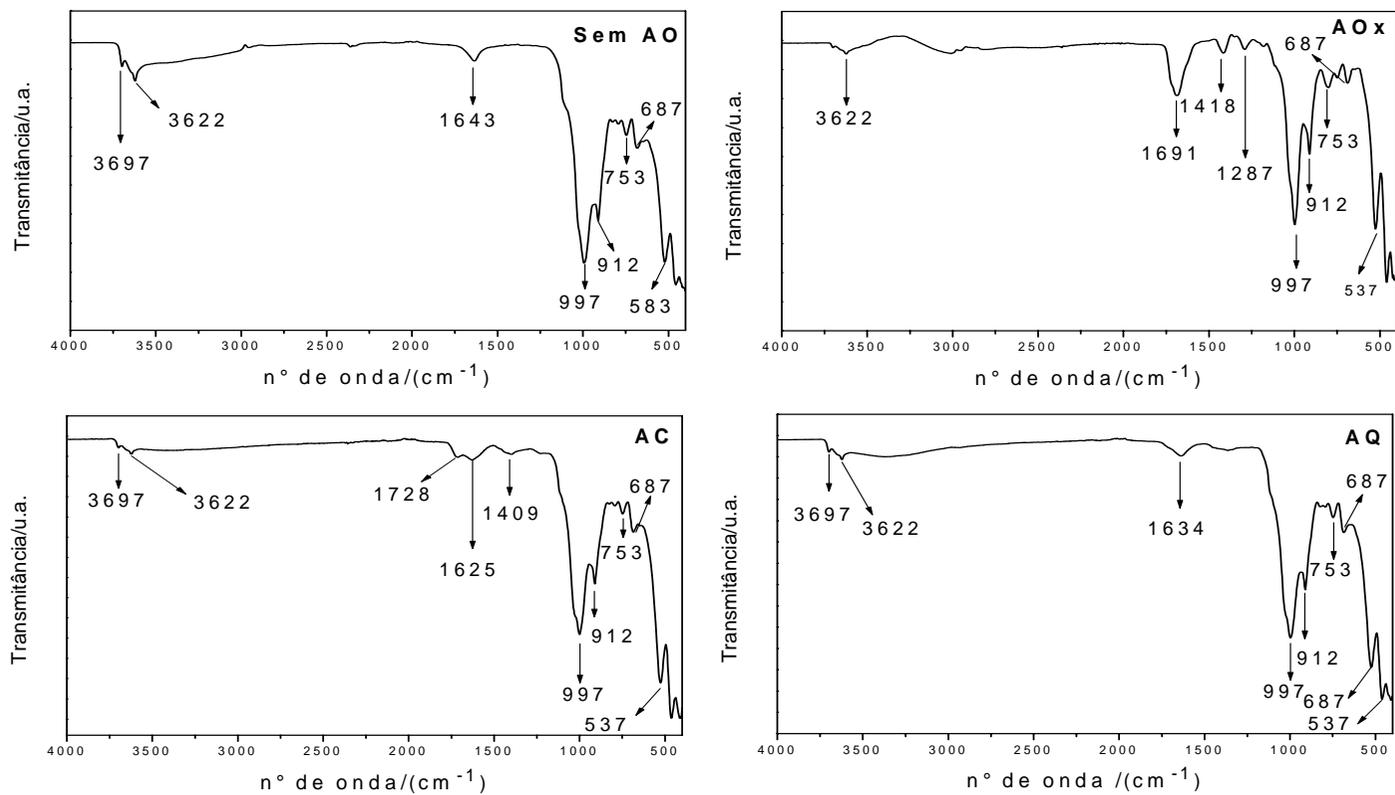


Figura 17 Espectro de ATR-FTIR para MTO, sem e com adição de ácidos orgânicos 0,5mol L⁻¹, após o experimento de sorção

Nas Figuras 16 e 17 observam-se bandas características de ácidos carboxílicos, como nas regiões de $3.400-2.400\text{ cm}^{-1}$, referentes ao estiramento O-H; $1.730-1.700\text{ cm}^{-1}$, correspondente ao estiramento C=O; $1.440-1.400\text{ cm}^{-1}$, para deformação O-H e $1.320-1.210\text{ cm}^{-1}$, indicativo de estiramento C-O.

Além disso, nota-se, no MTO, deslocamento da banda na região de 1.643 cm^{-1} , característica deformação angular da água de hidratação, quando na presença de ácidos orgânicos. Isto se deve, provavelmente, à intercalação dos ácidos na região entrecamadas de argilominerais 2:1 expansíveis. Dessa forma, fica evidente a presença de ácidos orgânicos no espaço intermicelar, o que, conseqüentemente, favorece a sorção de tiametoxam nesse solo.

É possível verificar, pela análise do espectro da testemunha (sem AO) (Figuras 16 e 17), que houve redução de bandas típicas dos minerais, já descritas nas Figuras 12 e 13, na presença de ácidos orgânicos. Segundo Furrer e Stumm (1986), adsorção de ligantes orgânicos na superfície de minerais regula diversas reações químicas ambientais, tal como a dissolução.

Do ponto de vista químico, a dissolução é caracterizada por alterar o ambiente de coordenação dos reagentes. O íon central da superfície do mineral trocará seus ligantes em solução (FURRER; STUMM, 1986).

Dessa forma, a redução das bandas dos espectros com adição de ácidos, provavelmente, se deve à decomposição dos minerais pela formação de complexos com os metais (KÄMPF; CURI; MARQUES, 2009). Isso evidencia a ocupação dos sítios ativos pelos ácidos orgânicos e, assim, a ligação do tiametoxam com a superfície dos minerais, no LVdf, fica comprometida, em virtude da competição entre as moléculas dos ácidos e do tiametoxam pelos sítios ativos.

Nas Figuras 18 e 19 observam-se os espectros obtidos após o experimento de dessorção com ácidos na concentração de $0,5\text{ mol L}^{-1}$.

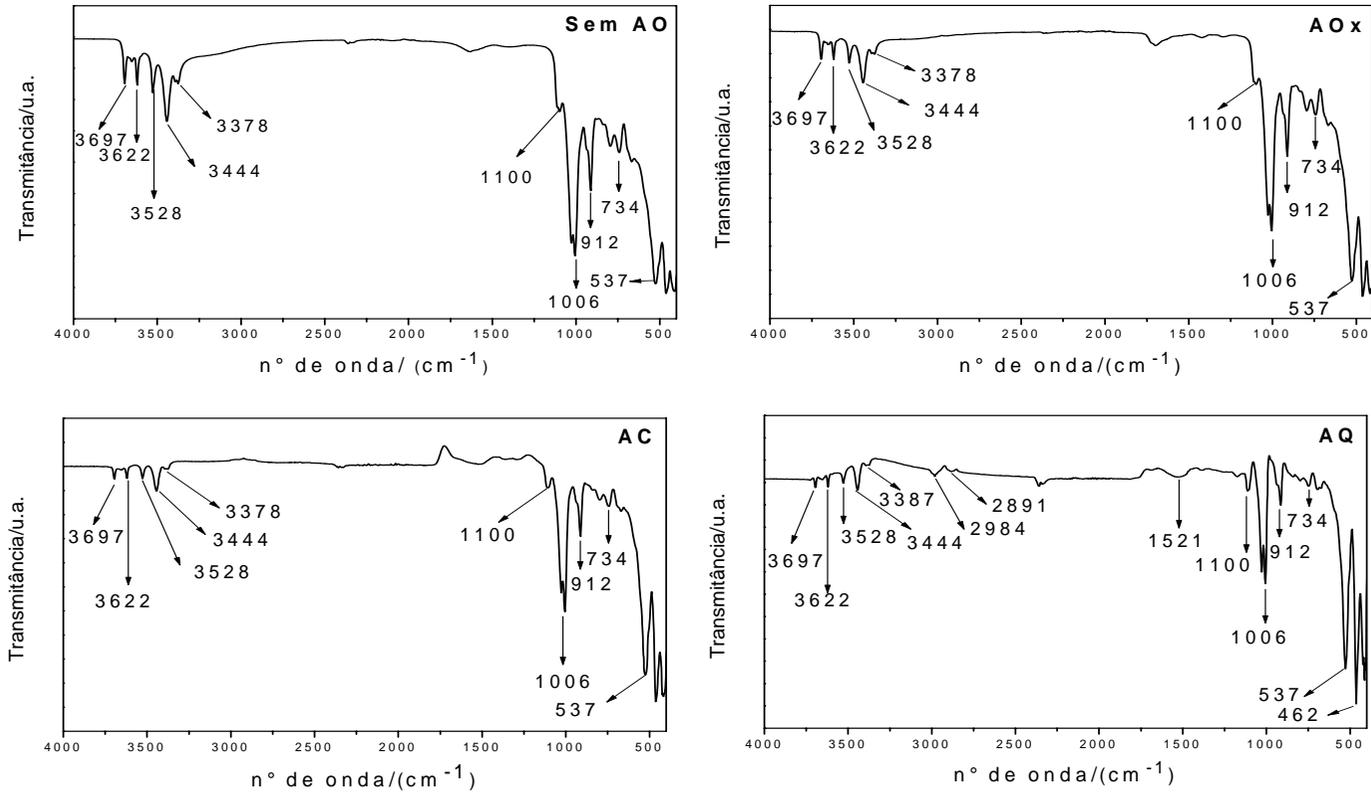


Figura 18 Espectro de ATR-FTIR para LVdf, sem e com adição de ácidos orgânicos 0,5mol L⁻¹, após o experimento de dessorção

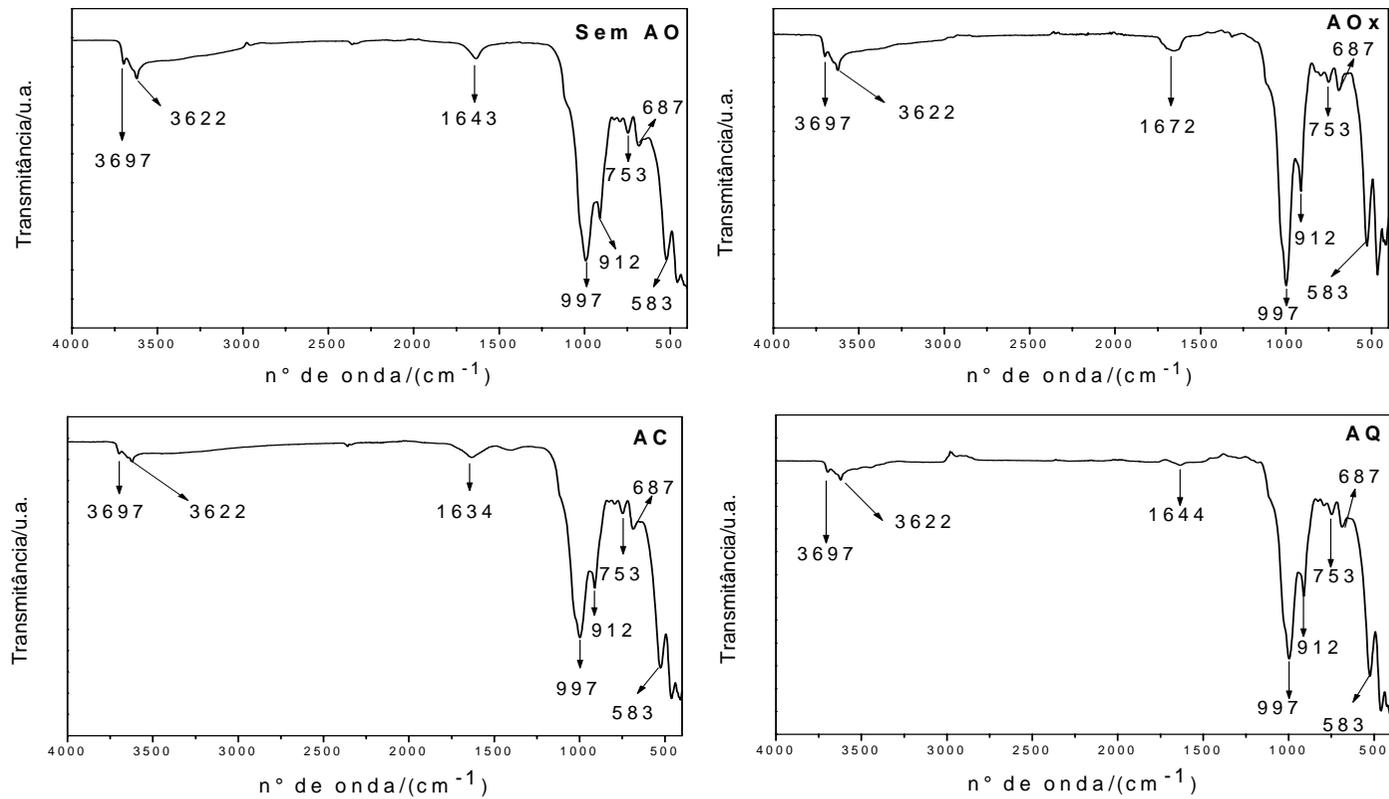


Figura 19 Espectro de ATR-FTIR para MTO, sem e com adição de ácidos orgânicos 0,5mol L⁻¹, após o experimento de dessorção

Observa-se que os espectros de ambos os solos, após a dessorção, não apresentaram nenhuma banda referente a grupos funcionais de ácidos carboxílicos, exceto para o ácido quínico no LVdf.

Segundo Duckworth e Martin (2001), as fortes interações entre o ligante e o metal na superfície induzem polarização das ligações entre o átomo metálico e os átomos de oxigênio na estrutura mineral. Essa polarização enfraquece o vínculo, o que permite o retorno para a solução. Isso, possivelmente, explica a ausência de bandas características de ácidos carboxílicos nos solos, após a dessorção.

Já o ácido quínico, por formar um complexo monodentado, ou seja, apenas uma ligação de oxigênio com a superfície mineral, tem uma densidade eletrônica menor, em comparação a complexos bidentados, como as ligações entre os ácidos oxálico e cítrico e o metal. Dessa forma, não há polarização das ligações e, conseqüentemente, a dissolução dos minerais não é promovida. Por isso é possível notar a permanência de bandas referentes ao estiramento O-H, característica de ácidos carboxílicos (Figura 18).

Assim, em relação ao processo de dessorção, acredita-se que a presença de ácidos orgânicos no LVdf não influencia a dessorção do tiametoxam, uma vez que, durante esse processo, os ácidos orgânicos não permanecem na superfície do mineral, com exceção do ácido quínico. Dessa forma, as amostras com e sem ácidos orgânicos atuam de maneira semelhante. Já no MTo, a presença de ácidos orgânicos diminui a dessorção do tiametoxam em virtude da permanência dos ácidos entrecamadas após o processo de dessorção. Essa permanência é evidenciada pelo deslocamento da banda na região de 1.643 cm^{-1} , característica de deformação angular da água de hidratação presente nas entrecamadas (Figura 19). Dessa forma, como a sorção do tiametoxam, no MTo, é favorecida na presença de ácidos orgânicos, e estes permanecem nas entrecamadas após o processo de dessorção, o tiametoxam tende a permanecer no MTo, mesmo após a dessorção.

5 CONCLUSÕES

- a) o MTo foi o solo que apresentou maior sorção do tiametoxam, em virtude da presença de argilominerais expansivos e da consequente alta superfície específica. Quanto aos ácidos orgânicos, estes influenciaram favoravelmente a sorção do tiametoxam no MTo em ambas as concentrações do pesticida e, além disso, a presença deles diminuiu a dessorção do tiametoxam;
- b) no LVdf, o valor de K_d , com a presença de ácidos orgânicos na concentração de $400 \mu\text{mol L}^{-1}$ e tiametoxam na concentração de $20 \mu\text{mol L}^{-1}$, foi inferior ao da testemunha, evidenciando a competição entre o pesticida e os ácidos pelos sítios ativos dos minerais. Já na concentração de $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ de tiametoxam, a presença de ácidos orgânicos não interferiu na sorção do mesmo;
- c) não houve efeito da presença de ácidos orgânicos na dessorção do tiametoxam no LVdf;
- d) não houve diferença estatística entre os ácidos orgânicos empregados neste trabalho;
- e) foi possível compreender a dinâmica dos ácidos orgânicos, na concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, com as partículas minerais do solo, por meio da análise no infravermelho. Com essa técnica ficou evidenciada a ocupação dos sítios ativos dos minerais presentes no LVdf pelos ácidos orgânicos, além da intercalação desses ácidos na região intermicelar de minerais 2:1 expansíveis presentes no MTo.

REFERÊNCIAS

ABREU JÚNIOR, C. H. et al. Métodos analíticos utilizados em química do solo. In: MELO, V. F. de; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. 2. ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 529-685.

ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V.; ROCHA, W. S. D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: MELO, V. F. de; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 69-130.

ANDRADE, F. V. et al. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 27, n. 6, p. 1003-1011, nov./dez. 2003.

ARAÚJO, E. F. **Mineralogia, reserva de nutrientes e potencial produtivo de solos cultivados com eucalipto no rio grande do sul**. 2011. 80 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

AZEVEDO, A. C. de; VIDAL-TORRADO, P. Esmectita, vermiculita, minerais com hidróxi entrecamadas e clorita. In: MELO, V. F. de; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 381-426.

BERGSTRÖM, L.; BÖRJESSON, E.; STENSTRÖM, J. Laboratory and lysimeter studies of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a sand and clay soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 40, n. 1, p. 98-108, Jan./Feb. 2011.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **The nature and properties of soils**. 12th ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999. 881 p.

CASTRO, N. R. A. **Sorção, degradação e lixiviação do inseticida thiamethoxam em Latossolo e Argissolo**. 2005. 161 p. Tese (Doutorado em Entomologia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005.

CHESTERS, G. et al. Environmental fate of alachlor and metolachlor. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 110, p. 1-74, 1989.

COSTA, A. C. S. da; BIGHAM, J. M. Óxidos de ferro. In: MELO, V. F. de; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 505-572.

DAI, J. Y. et al. Determination and estimation of water solubilities and octanol/water partition coefficients for derivatives of benzanilides. **Chemosphere**, Oxford, v. 37, n. 8, p. 1419-1426, Apr.1998.

DAY, P. R. Particle fractionation and particle size analysis. In: BLACK, C. A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1965. p. 545-567. (ASA Agronomy Series, 9).

DEUBER, R. **Ciência das plantas daninhas: fundamentos**. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 431 p.

DING, Q. et al. Impact of low molecular weight organic acids and dissolved organic matter on sorption and mobility of isoproturon in two soils. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 190, p. 923-932, Apr. 2011.

DUCKWORTH, O. W.; MARTIN, S. T. Surface complexation and dissolution of hematite by C1-C6 dicarboxylic acids at pH = 5.0. **Pergamon**, Cambridge, v. 65, n. 23, p. 4289-4301, May 2001.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUARIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análises de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

_____. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro, 2006. 306 p.

EVANKO, C. R.; DZOMBAK, D. A. Influence of structural features on sorption of NOM: analogue organic acid to goethite. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 32, n. 19, p. 2846-2855, Aug. 1998.

FENIK, J.; TANKIEWICZ, M.; BIZIUK, M. Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 30, n. 6, p. 814-826, June 2011.

FERREIRA, D. F. **Programa Sisvar.exe**: sistema de análise de variância. Versão 3.04. Lavras: UFLA, 1999. Software.

FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A. de; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, n. 3, p. 627-646, 2001.

FURRER, G.; STUMM, W. The coordination chemistry of weathering: I., dissolution kinetics of δ - Al_2O_3 and BeO . **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v. 50, n. 9, p. 1847-1860, Sept. 1986.

GABRIEL, C. et al. Synthetic, structural, spectroscopic and solution speciation studies of the binary Al(III)-quinic acid system: relevance of soluble Al(III)-hydroxycarboxylate species to molecular toxicity. **Polyhedron**, New York, v. 27, n. 13, p. 2911-2920, Sept. 2008.

GAO, J. P. et al. Sorption of pesticides in the sediment of the teufelsweiher pond (southern Germany) I: equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. **Pergamon**, Cambridge, v. 32, n. 5, p. 1662-1672, Mar. 1998.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 868 p.

HEES, P. A. W. van et al. Determination of low molecular weight organic acids in soil solution by HPLC. **Talanta**, London, v. 48, n. 1, p. 173-179, Jan. 1999.

HENRIQUES, B. A. **Caracterização e estudo das propriedades eletrocinéticas dos minerais de ferro: hematita, goethita e magnetita**. 2012. 223 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

HERBERT, B. E.; BERTSCH, P. M. Characterization of dissolved and colloidal organic matter in soil solution. In: KELLY, J. M.; MCFEE, W. W. (Ed.). **Carbon forms and functions in forest soils**. Madison: SSSA, 1995. p. 63-88.

HERWIG, U. et al. Physicochemical interactions between atrazine and clays minerals. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 18, n. 5/6, p. 211-222, May 2001.

ISENSEE, A.; SADEGHI, A. M. Effect of tillage and rainfall on atrazine residue levels in soil. **Weed Science**, Champaign, v. 42, n. 4, p. 462-467, July/Sept. 1994.

JONES, D. E. Organic acids in the rhizosphere: a critical review. **Plant and Soil**, The Hague, v. 205, n. 2, p. 25-44, Aug. 1998.

JONES, D. L. et al. Organic acid behavior in soils: misconceptions and knowledge gaps. **Plant and Soil**, The Hague, v. 248, n. 1/2, p. 31-41, 2003.

KAKAMOTO, K.; URANO, K. Parameters for predicting fate of organochlorine pesticides in the environment (III) Biodegradation rate constants. **Chemosphere**, Oxford, v. 21, n. 10/11, p. 1141-1152, 1990.

KALBITZ, K. et al. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. **Soil Science**, Baltimore, v. 165, n. 4, p. 277-304, Apr. 2000.

KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: CURI, N. et al. (Ed.). **Tópicos em ciências do solo**. Lavras: UFV, 2003. v. 3, p. 2-52.

_____. Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos. In: NOVAIS, R. F. et al. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v. 1, p. 107-138.

KÄMPF, N.; CURI, N.; MARQUES, J. J. Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio. In: MELO, V. F. de; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 573-610.

KOSKINEN, W. C.; HARPER, S. S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment processes, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 52-73.

KUBICKI, J. D. et al. Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy of carboxylic acids adsorbed onto mineral surfaces. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 63, n. 18, p. 2709-2725, May 1999.

LAMBROPOULOU, D. A.; ALBANIS, T. A. Liquid-phase micro-extraction techniques in pesticide residue analysis. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, Amsterdam, v. 70, n. 2, p. 195-228, Mar. 2007.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solo: fundamentos. In: CURI, N. et al. (Ed.). **Tópicos em ciências do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v. 3, p. 291-334.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Revista Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 331, p. 303-308, jul./set. 2008.

MAGALHÃES, F. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos**. 2008. 190 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MAIENFISCH, P. et al. The discovery of thiamethoxam: a second-generation neonicotinoid. **Pest Management Science**, Sussex, v. 57, n. 2, p. 165-176, Feb. 2001.

MAKÓ, È. et al. Surface modification of mechanicochemically activated kaolinites by selective leaching. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 294, n. 2, p. 362-370, Feb. 2006.

MARCHI, G. **Interações de ânions orgânicos e inorgânicos com solos de carga variável**. 2001. 68 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2001.

MARQUES, M. N. **Avaliação do impacto de agrotóxicos em áreas de proteção ambiental pertencentes à bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, São Paulo: uma contribuição à análise crítica da legislação sobre padrão de potabilidade**. 2005. 198 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear-Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MARSCHNER, H. The soil-root interface (Rhizosphere) in relation to mineral nutrition. In: _____. **Mineral nutrition of higher plants**. San Diego: Academic, 1995. p. 537-595.

MARTINAZZO, R. **Dinâmica da atrazina e da mesotriona em solos: degradação acelerada, sorção e implicações ambientais**. 2010. 135 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MATTOS, L. M.; SILVA, E. F. Influência das propriedades de solos e de pesticidas no potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 9, p. 103-124, jan./dez. 1999.

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406 p.

MELLO, V. F. de et al. Reserva mineral e caracterização mineralógica de alguns solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 19, n. 2, p. 159-164, 1995.

MELO, V. F. de; WYPYCH, F. Caulinita e haloisita. In: MELO, V. F. de; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 427-504.

MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 2004. 108 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2004.

NAIDJA, A.; HUANG, P. M. Aspartic acid interaction with Ca montmorillonite: adsorption, desorption and thermal stability. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 9, n. 4, p. 265-281, Nov. 1994.

OBURGER, E. et al. Interactive effects of organic acids in the rhizosphere. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, v. 41, n. 3, p. 449-457, Mar. 2009.

OLIVEIRA, A. F. **Estudo da adsorção de As (III) em gibbsita**: uma nova abordagem através do cálculo do funcional de densidade. 2004. 65 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 1, jan. 2012. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/qn/No%20Prelo/RV/RV12151.pdf>>. Acesso em: 17 nov. 2012.

OLIVEIRA, S. V. **Sorção do inseticida tiametoxam em solos sob efeito de fosfato e vinhaça**. 2007. 48 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V. F. de; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. 2. ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 187-248.

OSEI, B. A.; SINGH, B. Electrophoretic mobility of some tropical soil clays: effect of iron oxides and organic matter. **Geoderma**, Amsterdam, v. 93, n. 3/4, p. 325-334, Dec. 1999.

PRATA, F. et al. Comportamento do glifosato num latossolo vermelho sob plantio direto e convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 29, n. 1, p. 61-69, jan./fev. 2005.

RIBEIRO, D. H. B.; VIEIRA, E. **Avaliação do potencial de impacto dos agrotóxicos no meio ambiente**. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2010_2/agrotoxicos/index.htm>. Acesso em: 20 set. 2012.

RODRIGUES, O. M. S. **Estudos de flotação da caulinita**. 2009. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

RODRIGUES, T. E.; KLAMT, E. Mineralogia e gênese de uma sequência de solos do Distrito Federal. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 2, n. 2, p. 132-139, 1978.

RUSSELL, J. D.; FRASER, A. R. Infrared methods. In: WILSON, M. J. (Ed.). **Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods**. London: Chapman & Hall, 1994. p. 11-67.

SALES, P. F. **Estudos dos tratamentos químicos e térmicos na caulinita e a influência na remoção de contaminantes em efluentes de mineração**. 2011. 110 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

SCHULZE, D. G. An introduction to soil mineralogy. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 1-34.

SCHWAB, A. P.; ZHU, D. S.; BANKS, M. K. Influence of organic acids on the transport of heavy metals in soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 72, n. 6, p. 986-994, June 2008.

SCHWARZENBACH, R. P. et al. **Environmental organic chemistry**. 2nd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2003. 1313 p.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA A DEFESA AGRÍCOLA. **Defensivo agrícola**. Disponível em: <http://www.sindag.com.br/noticia.php?News_ID=2256>. Acesso em: 22 ago. 2012.

SPOSITO, G. **The surface chemistry in soils**. New York: Oxford University, 1984. 234 p.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. New York: J. Wiley, 1994. 496 p.

TAN, K. H. **Principles of soil chemistry**. 3rd ed. New York: M. Dekker, 1998. 521 p.

URZEDO, A. P. F. M. et al. Sorção do inseticida tiametoxam em amostras de solos da região de Lavras, MG. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 16, p. 71-80, jan./dez. 2006.

VIDAL-TORRADO, P. et al. Gênese de solos derivados de rochas ultramáficas serpentizadas no sudoeste de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 30, n. 1, p. 523-541, jan./fev. 2006.

WALDRON, A. C. **Pesticides and groundwater contamination**. Ohio: Ohio State University, 1992. (Extension Bulletin, 820).

WAYCHUNAS, G. A.; KIM, C. S.; BANFIELD, J. F. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. **Journal of Nanoparticle Research**, London, v. 7, n. 4, p. 409-433, May 2005.