

LARISSA CARVALHO SOARES AMARAL

**SORÇÃO E MOBILIDADE DE ATRAZINA EM LATOSSOLOS DA
REGIÃO DE LAVRAS-MG**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Doutorado em Agronomia, área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de "Doutor".

Orientador

Prof. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL
2004

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Amaral, Larissa Carvalho Soares

**Sorção e mobilidade de atrazina em Latossolos da região de Lavras-MG /
Larissa Carvalho Soares Amaral – Lavras : UFLA, 2004.**

158 p. : il.

Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme.

Tese (Doutorado) – UFLA.

Bibliografia.

**1. Sorção. 2. Lixiviação. 3. Atrazina. I. Universidade Federal de Lavras. II.
Título.**

**CDD-631.4
-632.954**

LARISSA CARVALHO SOARES AMARAL

**SORÇÃO E MOBILIDADE DE ATRAZINA EM LATOSSOLOS DA
REGIÃO DE LAVRAS-MG**

Tese apresentada à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do Curso de
Doutorado em Agronomia, área de concentração
em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do
título de “Doutor”.

Aprovada em 27 de fevereiro de 2004.

Prof. José Maria de Lima	UFLA
Prof. Mário César Guerreiro	UFLA
Prof. Carlos Alberto Silva	UFLA
Dra. Rosemarie de Souza Oliveira Rodrigues	SYNGENTA


Prof. Luiz Roberto Guimarães Guilherme
UFLA
Orientador

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

OFEREÇO

**A Deus,
Pela vida.**

**Aos meus pais, irmãos e irmã.
Pelo incentivo e amizade.**

**Ao Gustavo Carvalho Amaral,
Companheiro,
Pelo Amor.**

AGRADECIMENTOS

Não há como expressar a gratidão:

Ao Prof. Luiz Roberto Guimarães Guilherme, pela paciente orientação e pela convivência.

Ao Enio Tarso Costa e ao Leonardo, pela ajuda fundamental no decorrer da parte experimental.

Foram também de grande importância na conclusão desse curso:

Prof. José Maria de Lima e Prof. Mário César Guerreiro, pelas contribuições no decorrer deste trabalho.

Prof. Carlos Alberto Silva e à Dra. Rosemarie Rodrigues pelas sugestões apresentadas à tese.

Giuliano Marchi pelo auxílio inicial no cromatógrafo.

Professores do Departamento de Solos pelos ensinamentos, em especial ao Prof. Antonio Eduardo Furtini Neto.

Syngenta Proteção de Cultivos, por ter cedido o padrão de atrazina.

Nayara Penoni, pelo auxílio nos experimentos de sorção.

Roberto, funcionários do Departamento de Ciência do Solo, pelo pronto atendimento.

O grupo de estudos e relatórios - Totó, Geraldo/Paracatu, Toninho/Belém, Geraldinho/Diamantina, Geraldo/Goiás.

Dedé, Júlio Nóbrega e Rafaela - além de companheiros de estudo, grandes amigos.

SUMÁRIO

Página

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
CAPÍTULO 1.....	1
1. Introdução Geral.....	1
2. Referencial Teórico.....	4
2.1. Uso e toxicologia da atrazina.....	5
2.2. Dinâmica da atrazina no ambiente.....	10
2.2.1. Retenção de atrazina no solo.....	10
2.2.1.1. Influência das características do pesticida.....	10
2.2.1.2. Fatores que influenciam a retenção da atrazina no solo.....	16
2.2.1.3. Modelos utilizados na sorção de pesticidas.....	28
2.2.1.4. Métodos experimentais para avaliação da sorção.....	31
2.2.2. Transporte de pesticidas.....	32
2.2.2.1. Volatilização.....	33
2.2.2.2. Lixiviação.....	33
2.2.2.3. Escoamento superficial.....	37
2.2.3. Transformação dos pesticidas.....	37
2.2.3.1. Transformação abiótica.....	37
2.2.3.2. Transformação biótica.....	35
3. Referências Bibliográficas.....	38
CAPÍTULO 2 SORÇÃO DA ATRAZINA EM LATOSSOLOS DA REGIÃO DE LAVRAS-MG.....	60
RESUMO.....	60
ABSTRACT.....	61
1. Introdução.....	62
2. Material e Método.....	66
2.1. Preparo das amostras.....	66
2.1.1. Estudo da influência do pH.....	66
2.1.2. Estudo da influência da incorporação de resíduos orgânicos.....	68
2.1.3. Estudo da influência da esterilização.....	69
2.2. Ensaio de adsorção: procedimento analítico.....	69
2.2.1. Procedimento padrão.....	69
2.2.2. Estudo da influência da relação solo:solução.....	70
2.2.3. Estudo da influência da temperatura.....	70
2.3. Isotermas de adsorção.....	70
3. Resultados e discussão.....	73
4. Conclusões.....	95
5. Referências Bibliográficas.....	96

6. Anexo I.A. Curva Analítica.....	100
Anexo II.B. Isotermas de sorção da atrazina.....	101
Anexo III.C. Parâmetros da regressão linear da isoterma de sorção da atrazina usando a forma logarítmica de Freundlich.....	116
Anexo IV.D. Valores do coeficiente Kd e porcentagem de atrazina em diferentes concentrações de atrazina.....	127
CAPÍTULO 3: LIXIVIAÇÃO DA ATRAZINA EM LATOSSOLOS DA REGIÃO DE LAVRAS – MG.....	129
RESUMO.....	129
ABSTRACT.....	130
1. Introdução	131
2. Material e Método.....	136
3. Resultados e discussão	141
4. Conclusão.....	150
5. Referências Bibliográficas	151
CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	156

RESUMO GERAL

AMARAL, Larissa Carvalho Soares. Sorção e mobilidade de atrazina em latossolos da região de Lavras. 2004. 158 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)¹ – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2004.

Atrazina, embora banida na maioria dos países europeus, é registrada em mais de 70 países e tem sido detectada como um contaminante no lençol aquífero e em águas superficiais em muitos países. É importante conhecer a relação do herbicida e o solo. Assim, o objetivo deste trabalho foi investigar a sorção e a lixiviação da atrazina em laboratório e em lisímetros, respectivamente. No laboratório, alguns fatores que podem influenciar a sorção, como incorporação de resíduos orgânicos, esterilização do solo, pH, relação solo:solução e temperatura, foram investigados em dois latossolos: Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf) e Latossolo Amarelo distrófico típico (LAd). A técnica usada foi equilíbrio em lote, no qual as amostras foram agitadas durante 24 horas e centrifugadas. O sobrenadante foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As isotermas de Freundlich mostraram valores baixos de K_f ($0,3 - 7,6 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$). Uma vez que o coeficiente $1/n$ diferiu da unidade, a constante K_u , que unifica a unidade de K_f ($\text{mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$) foi calculada. Não foram observadas diferenças significativas com o aumento do pH, esterilização do solo e aumento de temperatura. A sorção diminuiu com a diminuição da relação solo:solução. O coeficiente K_u apresentou maior valor com a incorporação de resíduos orgânicos, em amostras de solo LVdf, principalmente na camada de 0 a 5 cm. Os lisímetros continham material de solo não deformado de LVdf e LAd. A atrazina foi aplicada conforme o recomendado pelo fabricante em colunas de 0,90 m de diâmetro por 0,45, 0,90 e 1,80 m de profundidade, no início da estação chuvosa. O volume de água percolada em cada lisímetro foi medido durante os quatro meses seguintes e essas amostras de água foram analisadas por CLAE. O resultado da lixiviação mostrou baixa mobilidade de atrazina no LVdf - menos de 0,07% do total aplicado no lisímetro de 0,45 m e lixiviação maior no LAd - 10,1% da dose aplicada no lisímetro de 0,45 m. Nada foi detectado nos lisímetros de 0,90 e 1,80 m para ambos os solos.

GENERAL ABSTRACT

AMARAL, Larissa Carvalho Soares. Sorption and mobility of atrazine in Brazilian Oxisols. 2004. 158 p. Thesis (D. Sc. in Soil Science and Plant Nutrition) ² - Federal University of Lavras, Lavras, 2004.

Atrazine has been used to control broad-leaved weeds in the production of sugarcane, corn, and sorghum and despite being banned in most European countries due to environmental concerns, it is still registered in more than 70 countries worldwide. The objective of this study was to investigate the sorption behavior as well as assess the leaching potential of atrazine in Brazilian soils. Atrazine sorption was evaluated as a function of soil sterilization and incorporation of organic residue and variation of pH, soil:solution ratio, and temperature. Leaching was investigated in lysimeters (0.90 m diameter by 0.45, 0.90, and 1.80 m depth) containing undisturbed soil material of a Typic Distroferic Red Latosol (LVdf) and a Typic Dystrofic Yellow Latosol (LAd). Atrazine was applied at the recommended agronomic rates in the soil columns at the beginning of the rainy season. The volume of percolated water in each lysimeter was measured during the following four months, with samples of this water being periodically taken for analysis by High Performance Liquid Chromatography. Adsorption experiments using Freundlich isotherms revealed small values of K_f ($0.3 - 7.6 \text{ mg}^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} \text{ L}^{1/n}$) and no significant effect of variation of pH and temperature as well as soil sterilization. Sorption coefficients increased with decreasing the soil:solution ratio and upon incorporation of organic residue. The small values of K_f suggest a small adsorption capacity of atrazine in these soils and a potential for movement in the liquid phase throughout the soil profile and its loss via runoff. However, results from lysimeters showed low mobility in the LVdf soil - less than 0.07% of the applied dose in lysimeters of 0.45-m depth - and a higher leaching potential in the LAd soil - 10.1% of the applied dose in lysimeters of 0.45-m depth. Nothing was detected in lysimeters of 0.90- and 1.80-m depth.

² Guidance Committee: Luiz Roberto Guimarães Guilherme (Advisor), José Maria de Lima, Mário César Guerreiro.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO GERAL

O interesse em se avaliar a qualidade do solo tem sido estimulado por uma maior conscientização já que o solo é um componente importante da biosfera, que funciona, não somente para produção de alimentos, mas também na manutenção da qualidade ambiental local, regional e global. Afinal, perturbações antropogênicas drásticas podem levar à degradação severa da qualidade do solo e da água e ao declínio da produtividade.

Com o desenvolvimento da química após a segunda guerra mundial, foram introduzidos vários compostos orgânicos novos, os defensivos agrícolas, para controlar pragas, doenças e plantas daninhas. Assim, os agricultores passaram a ter maior eficiência na produção de grãos. Entretanto, a utilização inadequada desses produtos representa risco de contaminação ao ambiente, com conseqüente desequilíbrio de flora e fauna, mortandade de animais, aumento de pragas resistentes, além de problemas de saúde pública oriundos de intoxicações, que vêm tomando maiores proporções, acompanhando o crescimento da fronteira agrícola.

No Brasil, a partir da década de 60, os cultivos do milho e da soja foram intensificados na região do Cerrado (Goedert, 1983). Estas monoculturas demandam alto grau de mecanização e uso de agroquímicos. Os defensivos agrícolas são empregados basicamente na agricultura e o seu consumo tem aumentado em taxas muito acima daquelas verificadas para o crescimento de área plantada (Guilherme et al., 2000). A evolução no consumo de defensivos agrícolas no Brasil pode ser observada, para o período de 1993 a 2001, na Figura 1.1.

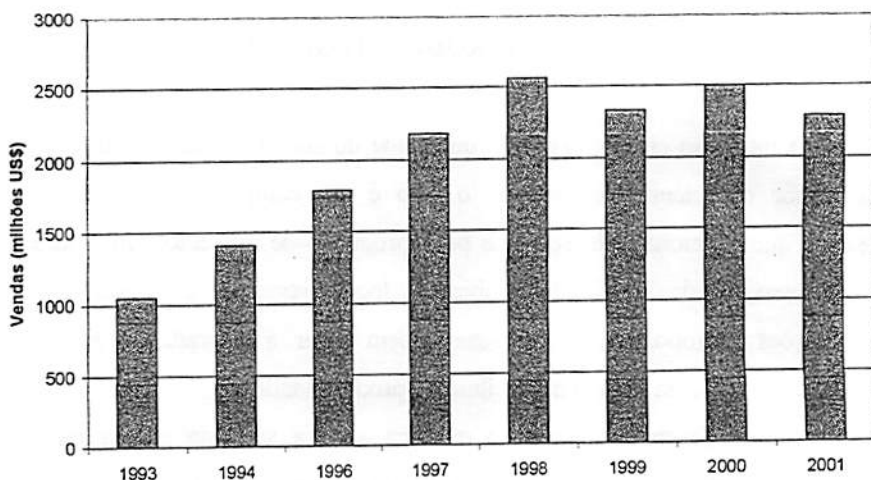


FIGURA 1.1. Evolução das vendas de defensivos agrícolas no Brasil no período 1993-2001. Fonte: SINDAG (2003a).

Dados do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola (SINDAG, 2003a) mostram que a importação de defensivos agrícolas, no período de janeiro/novembro de 2002, diminuiu 14%, quando comparados com o mesmo período em 2001 e, para herbicidas, a importação foi 24% menor. Esse quadro foi revertido em 2003 (SINDAG, 2003b), uma vez que a importação de defensivos aumentou 49% no período de janeiro/junho de 2003 em relação a este período em 2002 e os herbicidas contribuíram muito para isto, visto que a importação destes cresceu 88% no período janeiro/junho de 2003 (25,6 mil toneladas), em relação ao mesmo período de 2002 (13,6 mil toneladas).

No Brasil, não há monitoramento eficiente e contínuo para se determinar a quantidade de resíduos de agroquímicos que possam estar contaminando os

solos, as águas e os alimentos. Na literatura, encontram-se várias denúncias de contaminação ambiental pelos defensivos agrícolas (Peres & Pereira, 1998; Santos, 1998; Girardi, 2002) e poucos trabalhos relativos a tal questão (Rigitano & Gouvei, 1995; Rodrigues, 2001; Filizola et al., 2002; Tanure, 2003).

Assim, a investigação da dinâmica do contaminantes no ambiente, que requer um entendimento dos processos físicos, químicos e biológicos e da interação entre estes processos, pode auxiliar na predição do comportamento de pesticidas em sistemas solo-água-cultura.

Este estudo teve como objetivos:

- Revisar alguns aspectos da toxicologia e do comportamento da atrazina no ambiente que são importantes para a análise de risco desse herbicida.
- Estudar, em laboratório, a retenção da atrazina em dois latossolos da região de Lavras - MG e a influência dos seguintes fatores: incorporação de resíduo orgânico, pH, temperatura, esterilização e relação solo-solução nesta retenção.
- Avaliar o transporte do herbicida atrazina em lisímetros contendo solos, não deformados, da região de Lavras - MG.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

A análise de risco é uma ferramenta importante na tomada de decisão em todos os níveis da sociedade. A avaliação do risco e a gerência de risco são importantes para se determinar qual a estratégia ambiental mais apropriada. Assim, com a expansão do uso de produtos químicos orgânicos sintéticos, é importante analisar o risco da utilização de substâncias cuja toxicidade chega a afetar a saúde humana bem como os organismos inferiores. Para isto, é preciso compreender a relação de como esses produtos são utilizados na antroposfera, quais são os processos que governam seu transporte e sua distribuição, quais são as transformações desses compostos no ambiente, além dos efeitos químicos e bioquímicos no organismo humano e no ecossistema (Figura 1.2).

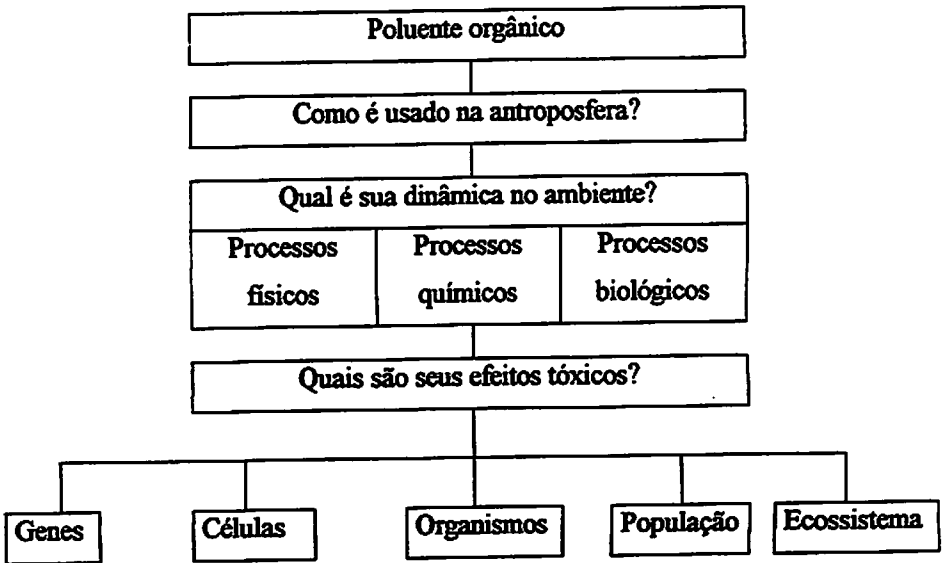


FIGURA 1.2. Considerações a serem feitas no estudo de poluentes. Adaptado de Schwarzenbach et al. (1998).

Os defensivos agrícolas podem ser classificados como herbicidas (usados para controlar plantas daninhas), fungicidas (para controlar fungos), inseticidas (para controlar insetos), nematicidas (para controle de nematóides), acaricidas (para controlar ácaros) e até rodenticidas (para controlar roedores). Entre os herbicidas mais consumidos no Brasil estão os pertencentes à família das triazinas.

2.1. Uso e toxicologia da atrazina

As triazinas e seus derivados estão entre os herbicidas seletivos mais importantes. As mais importantes são as triazinas simétricas (s-triazinas), que possuem um anel heterocíclico de 6 átomos com átomos de nitrogênio localizados simetricamente (Figura 1.3).

As s-triazinas são menos estáveis que o benzeno porque a ligação π deslocalizada é perturbada pela introdução de átomos de nitrogênio na posição 1,3,5, aumentando a densidade eletrônica destas posições e diminuindo a densidade eletrônica nas posições 2,4,6. Assim, a reação de substituição nucleofílica nestas posições é facilitada (Pinto & Jardim, 2000).

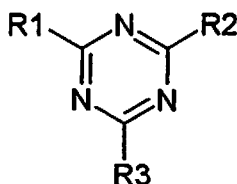


FIGURA 1.3. Estrutura química comum às s-triazinas, sendo R1, R2 e R3 quaisquer grupo químico.

A s-triazina mais conhecida é a 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina, cujo nome comum é atrazina. A Figura 1.4 apresenta a estrutura da atrazina.

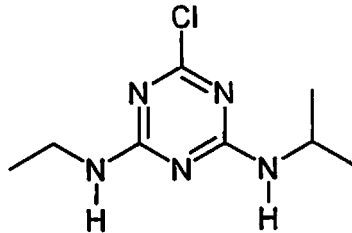


FIGURA 1.4. Estrutura química da atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina).

A atrazina é um herbicida seletivo, recomendado para o controle de plantas daninhas em pré e pós-emergência, precoce a inicial, nas culturas de cana de açúcar, sorgo, milho, cacau, banana, chá e abacaxi (Rodrigues & Almeida, 1995). O produto é encontrado comercialmente com os nomes de Aatrex®, Aatram®, Atratol® e Gesaprim® e genéricos Atranex, Coyote, Posmil.

A atrazina é absorvida pelas plantas através das raízes e se transloca via xilema até as folhas, onde age inibindo a fotossíntese, cujos sintomas se manifestam através da clorose, necrose e morte das plantas. Quando o produto é aplicado na pós-emergência das invasoras, é absorvido através das folhas, onde penetra rapidamente. Neste caso, atua por contato e praticamente não sofre nenhuma movimentação (Rodrigues & Almeida, 1995).

Nos Estados Unidos, mais de 115 mil toneladas de herbicidas pré-emergentes são usados anualmente. Entre estes, a atrazina, devido a seu baixo custo e facilidade de aplicação, foi o herbicida mais usado nos sistemas de produção de milho (Sadeghi et al., 2000).

A utilização da atrazina na França é limitada a $1,5 \text{ kg ha}^{-1}$ (Dousset & Mourvet, 1997) e foi banida de vários países da Europa. Na Alemanha, seu uso foi proibido a partir de 1991 (Herwig et al., 2001) e, embora não seja mais aplicada, a atrazina e seu metabólito, a desetilatrazina, são ainda detectados no lençol freático. Em 1998, 63% de todos os pesticidas detectados no lençol freático foram atrazina, simazina e desetilatrazina (UBA, 1998). Mesmo dez anos após a proibição, a desetilatrazina e a atrazina ocupam o 1º e 2º lugar no ranking das substâncias mais detectadas no lençol freático (Tappe et al., 2002). Em Portugal, a atrazina foi o herbicida detectado com maior frequência no lençol freático (64%) de 1991 a 1998, em monitoramento de sete áreas agrícolas (Cerejeira et al., 2003). Na Suíça, a concentração de atrazina em águas superficiais tem sido detectada acima do tolerável no país, que é $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (Gerecke et al., 2002).

Nos Estados Unidos, vários autores relatam a detecção da atrazina no lençol freático (Helling et al., 1988; Gish et al., 1994; Isensee & Sadeghi, 1995; Sadeghi & Isensee, 1996), em águas superficiais (Thurman et al., 1991, 1992), em águas de chuva (Richards et al., 1987; Nations & Hallberg, 1992; Hatfield et al., 1996; Goolsby et al., 1997) e, conseqüentemente, em água potável (Richards et al., 1995).

No leste da China, a atrazina também tem sido encontrada em águas superficiais e em água potável (Gfrerer et al., 2002), em concentrações de até $1,6 \mu\text{g L}^{-1}$.

No Brasil, Rodrigues (2001) realizou um monitoramento, de março de 1994 a maio de 1995, visando a avaliar a contaminação por atrazina e simazina em poços, rios, lagos, nascentes e estações de tratamento de água, totalizando 73 corpos de água. A autora selecionou as regiões de Rio Verde (GO), Londrina (PR) e Ponta Grossa (PR), onde estas substâncias são utilizadas há mais de 20 anos e analisou mensalmente amostras de água oriundas das regiões escolhidas.

Em um total de 1018 amostras, apenas cinco amostras apresentaram valores de atrazina superiores a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Baseada nos resultados obtidos, a autora verificou que nas condições estudadas não existiu contaminação por atrazina e simazina que colocasse em risco o consumo de água ou a saúde da população.

Graymore et al. (2001) revisaram e compararam estudos existentes para o impacto da atrazina em ecossistemas aquáticos de sistemas agrícolas e florestais dos Estados Unidos, Canadá, Europa, África e Austrália. Os autores concluíram que, em sistemas aquáticos, a atrazina afeta diretamente organismos autotróficos e, indiretamente, o zooplâncton e os insetos herbívoros, por meio de redução na biodiversidade. Os níveis de atrazina encontrados variam consideravelmente, dependendo do sistema agrícola/florestal, das taxas de aplicação do herbicida e das restrições legislativas, uma vez que estas variam de país para país.

A atrazina e os resíduos contendo atrazina são considerados classe III pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2003) e, apesar desta agência não considerá-la um resíduo perigoso, a atrazina foi incluída no grupo de prioridade I para ser examinada pela *Food Quality Protection Act* (FQPA). A atrazina não é um composto com toxicidade pronunciada já que sua dose letal (DL_{50}) oral é de aproximadamente 2000 mg kg^{-1} (Baird, 2002).

Há relatos mostrando que a atrazina afeta a função endócrina de ratos machos (Friedmann, 2002), a maturação sexual de ratos fêmea (Ashby et al., 2002) e a atividade da $\text{ATPaseNa}^+\text{K}^+$ em salmão, aumentando a sua mortalidade (Moore et al., 2003).

Wetzel et al. (1994) utilizaram doses de 0, 10, 70, 200 e 400 mg kg^{-1} de atrazina em dieta para ratos, por 24 meses, e o resultado para tumores mamários ou pituitários foi negativo, enquanto que Pinter et al. (1990), em um estudo utilizando doses de 0, 500 e 1000 mg kg^{-1} de atrazina, em dietas para ratos, por 8

semanas e depois 0, 375 e 750 mg kg⁻¹ pelo resto da vida, observaram a ocorrência de um tumor benigno na glândula mamária. Pistl et al. (2003) determinaram um efeito imunotóxico, significativo para concentrações de atrazina entre 10⁻¹ e 10⁻² mol L⁻¹ (21500 e 2150 mg L⁻¹) em um estudo *in vitro*, utilizando amostras de sangue de carneiro.

Os efeitos crônicos da atrazina na saúde humana não são bem compreendidos. Munger et al. (1997) mostraram evidências de que a exposição à água potável contaminada resulta em altos riscos de crescimento retardado intrauterino. A atrazina também está na lista de suspeita por disfunção endócrina (Biradar & Rayburn, 1995). Whalen et al. (2003) trabalharam com atrazina e três carbamatos e observaram que apenas a atrazina inibiu a função citolítica, mas nada foi provado.

Nos Estados Unidos, o nível máximo admissível de atrazina em água é de 3 µg L⁻¹, que é o limite de concentração na qual não se esperam efeitos adversos a um adulto exposto por 70 anos. No Canadá, a concentração máxima permitida na água potável é 60 µg L⁻¹, muito acima dos níveis encontrados em águas superficiais ou nos lençóis freáticos. Na União Européia, o nível permitido em água para a atrazina é de 0,1 µg L⁻¹ e 0,5 µg L⁻¹ para o somatório de todos os pesticidas (Baird, 2002).

No Brasil, a Resolução 20/86 do CONAMA (Brasil, 1986) estabelece limites máximos de contaminantes em águas dependendo de seu destino, sendo que dentre estes estão alguns pesticidas organoclorados, carbamatos e organofosforados, da mesma forma que a Portaria 36/90, do Ministério da Saúde (Brasil, 1990), sobre as “Normas e padrão de potabilidade de água destinada ao consumo humano”, também estabelecia limites máximos para alguns pesticidas organoclorados e carbamatos. No entanto, estas legislações não contemplavam a maioria dos pesticidas em uso atualmente, como por exemplo, os inseticidas piretróides e os herbicidas triazínicos. Foi publicada em 2001, a Portaria 1469,

que entrou em vigor em 23 de fevereiro de 2003, que estabelece o limite de 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a atrazina em águas de abastecimento público (Brasil, 2001).

2.2. Dinâmica da atrazina no ambiente

A dinâmica dos pesticidas no ambiente é governada pelos processos de retenção ao solo, transporte, transformação e pela relação entre estes processos.

2.2.1. Retenção de atrazina ao solo

A sorção de pesticidas em solos, ou outro meio poroso, é reconhecida como um processo importante para regular o transporte do pesticida e sua degradação no ambiente (Genuchten & Wagenet, 1989; Wagenet & Rao, 1990). A correlação negativa entre a sorção e a mobilidade já foi bem estabelecida (Hornsby & Davidson, 1973). A sorção do pesticida no solo retarda seu movimento e a extensão desta depende das características moleculares do pesticida, assim como das propriedades físicas e químicas do solo (Wagenet & Rao, 1990; McBride, 1994; Sparks, 1995).

2.2.1.1. Influência das características do pesticida

A identidade dos grupos funcionais das moléculas, a natureza e posição dos grupos substituintes que tendem a alterar o comportamento dos grupos funcionais, a presença e magnitude de insaturações na molécula que afeta o balanço liofílico/liofóbico (Green, 1974) e o tamanho e forma molecular são fatores responsáveis por propriedades químicas que afetam a adsorção, tais como, a acidez/basicidade, a polaridade, a carga e a polarizabilidade da molécula (McBride, 1994).

Na Tabela 1.1, são apresentadas as principais propriedades físico-químicas da atrazina.

TABELA 1.1: Propriedades físico-químicas da atrazina	
Propriedade	Informação
Referência	
Massa molar	215,69 g mol ⁻¹
Cor	Branca
Estado físico	Sólido a 298 K
Ponto de fusão	173-175 °C
Densidade	1,23 g cm ⁻³
Pressão de vapor (P)	2,89 x 10 ⁻⁷ mmHg a 298 K
Constante Lei de Henry (K _H)	2,96 x 10 ⁹ atm m ³ mol ⁻¹ a 298 K
PKa	1,68
Bailey et al. (1968)	
Solubilidade	
A 22°C	em água (34,7 mg L ⁻¹)
Ward & Weber (1968)	
A 25°C	acetato de etila (24 g L ⁻¹), diclorometano (28 g L ⁻¹), etanol (15 g L ⁻¹), tolueno (4 g L ⁻¹), hexano (0,11 g L ⁻¹), octan-1-ol (8,7 g L ⁻¹)
Tomlin (1997)	
A 27°C	pentano (0,360 g L ⁻¹), éter etílico (12 g L ⁻¹), metanol (18 g L ⁻¹), acetato de etila (28 g L ⁻¹), clorofórmio (52 g L ⁻¹), dimetilsulfóxido (183 g L ⁻¹)
Humburg (1989)	

Tabela 1.1: cont.

Coeficientes de		
partição		
Log Kow	2,60	Hansch et al. (1995)
	2,71	Brown & Flagg (1981)
Log Koc	1,96	Dousset et al. (1994)
	1,97	Green et al. (1993)
	2,98 e 3,38	Koskinen & Rochette (1996)
	2,18 e 2,53	Meakins et al. (1995)
	2,33	Weber (1991)
K _d	2,65	Weber et al. (2004)
Espectro de massa	200 m/z (100%), 58 m/z (78%), 43 m/z (61%) 215 m/z (57%) 173 m/z	Hites (1985) Pfleger (1985)

pKa = -log Ka onde Ka é constante de ionização;

log Kow = logaritmo do coeficiente de partição octanol-água;

log Koc = logaritmo da constante de sorção normalizada em relação ao teor de C orgânico do solo;

m/z = relação massa carga.;

K_d = coeficiente de distribuição entre a concentração da atrazina em solução e a sorvida ao solo. O valor apresentado é um valor médio, obtido por Weber et al. (2004) pela equação $K_d = 4,1 + 0,43 (MO) + 0,09 (argila) - 0,81 (pH) \pm 1$ com R = 0,77, em que correlacionaram 185 valores de K_d da literatura com as propriedades dos solo. Na equação, MO é o teor de matéria orgânica.

Quanto maior a quantidade de grupos funcionais, maior a quantidade de sítios de adsorção. Estas propriedades determinam a solubilidade da molécula em água e a tendência dessas moléculas serem adsorvidas na superfície do solo. A natureza do grupo substituinte e sua posição também influenciam na solubilidade em água.

A polaridade e a carga são usadas para classificar as moléculas orgânicas em apolares, pouco polares, de caráter ácido, básico, entre outras (Figura 1.5).

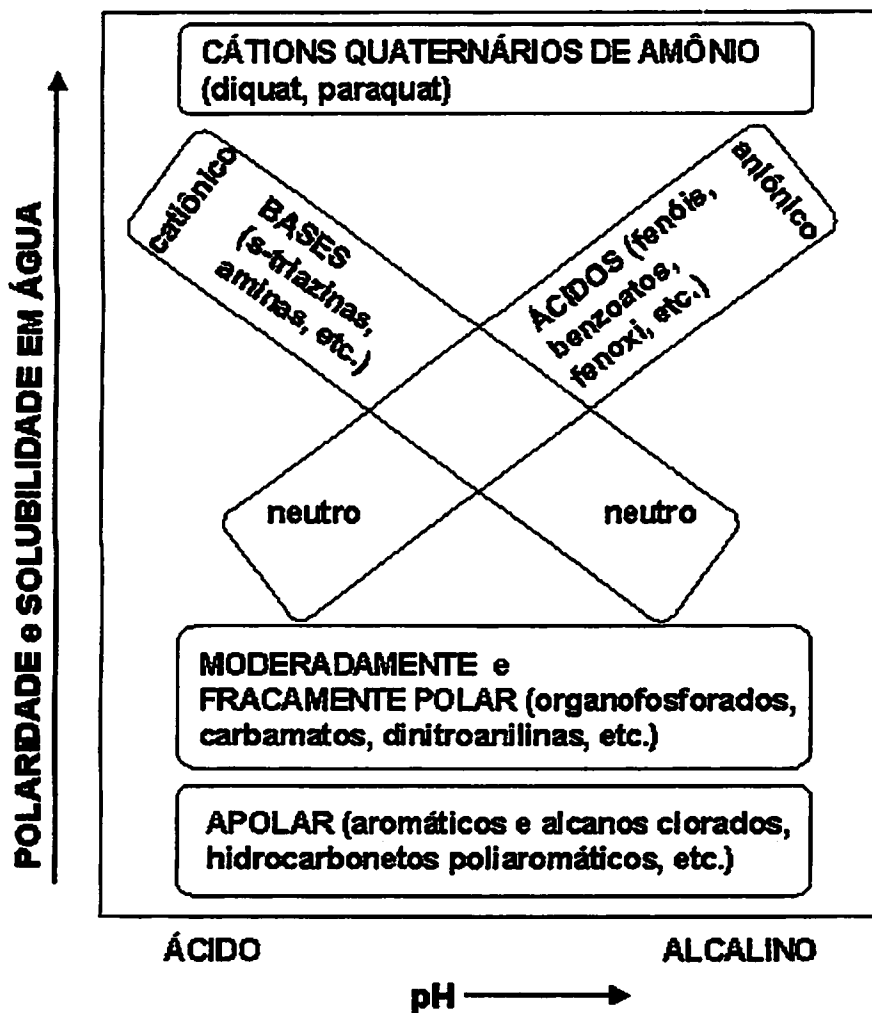


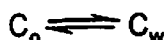
FIGURA 1.5. Classificação dos compostos orgânicos em relação à polaridade e à carga (McBride. 1994).

A atrazina é considerada uma molécula de caráter básico e, nos valores de pH encontrados em solos, encontra-se na forma neutra. Isto ocorre porque seu valor de pKa é 1,68, e assim:



A pressão de vapor e a constante da Lei de Henry podem auxiliar na predição da volatilidade. A pressão de vapor (P) de um pesticida é uma medida da tendência de sua volatilização, sendo função direta da temperatura e a constante da Lei de Henry (K_H), o coeficiente de partição ar/líquido (Lavorenti et al., 2003). A atrazina pode ser considerada pouco volátil, já que seu valor de P está entre 10^{-7} e 10^{-5} mmHg (Deuber, 1992) e $K_H < 10^{-7}$ atm m³ mol⁻¹ (Lyman et al., 1982). O pesticida é considerado medianamente volátil para valores de P $> 10^{-4}$ mmHg e $K_H > 10^{-7}$ atm m³ mol⁻¹.

O coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) é definido como a relação da concentração de um pesticida em duas fases imiscíveis, octanol e água, em contato:



no qual C_o é a concentração do pesticida em octanol (mol L⁻¹) e C_w a concentração do pesticida em água (mol L⁻¹), em equilíbrio. Assim:

$$K_{ow} = \frac{C_o}{C_w}$$

K_{ow} é uma medida da hidrofobicidade do pesticida. Quanto maior seu valor, maior a tendência do pesticida em se acumular em materiais lipídicos, assim como na fração orgânica do solo, podendo apresentar bioconcentração em relação à vida aquática. Em solução aquosa contendo matéria orgânica dissolvida de várias origens (lodo de esgoto, resíduos de cultura entre outros), a diminuição da sorção e o aumento do transporte têm sido observados para

pesticidas moderadamente solúveis, que possuem $\log K_{ow} < 3$ (Lee & Farmer, 1989; Barriuso et al., 1992a; Graber et al., 1995; Celis et al., 1998a). Para compostos ionizáveis, o valor de K_{ow} depende do pH do sistema (Green, 1974).

O conceito de meia vida, que é a medida do tempo necessário para que a concentração do pesticida seja a metade da inicial, é útil para comparar a persistência relativa de diferentes pesticidas. Na Tabela 1.2, são apresentados valores da meia vida da atrazina. Chung & Gu (2002) obtiveram uma relação inversa entre a meia vida e horas de luminosidade, mostrando a predisposição a fotodegradação.

TABELA 1.2: Valores de meia vida para a atrazina

Meia vida (dias)	Ambiente	Referência
0,33 (fotólise indireta)	Água superficial,	Torrents et al. (1997).
7,2 (fotólise direta)	laboratório - EUA	
1,5 - 7,0	Água superficial - EUA	Kolpin & Kalkhoff (1993)
3 - 12	Água superficial - Chesapeake Bay	Jones et al. (1982)
15 -20	Sedimentos - Chesapeake Bay EUA	
330-385	Solos agrícolas - EUA	
124	Lago - EUA	Spalding et al. (1994)
Maior que 365	Águas superficiais, Grandes Lagos	Schottler & Eisenreich (1997)
16	Solo - EUA	Paterson & Schnoor (1992)
50-68	Solo australiano	Kookana et al. (1998)
735-1162	Solo australiano: 15°C	Bowmer (1991)
140-175	Solo australiano: 30°C	

2.2.1.2. Fatores que influenciam a retenção da atrazina no solo

Os principais fatores que influenciam a retenção da atrazina no solo são a constituição da fase mineral e da matéria orgânica do solo, o pH e as condições ambientais, como temperatura, teor de água e incidência de luz (Green, 1974; McBride, 1994).

A retenção de pesticidas pelos constituintes orgânicos do solo é mais eficaz que pelos constituintes inorgânicos (Paya-Perez et al., 1992). Entretanto, para solos com baixo teor de matéria orgânica, as contribuições dos constituintes inorgânicos são significativas (Barriuso et al., 1992a), principalmente em horizontes mais profundos. Isto é corroborado pelo estudo de Vaz (1994), que comparou alguns trabalhos (McGlamery & Slife, 1966 citado por Vaz, 1994; Yamane & Green, 1972; Brouwer et al., 1990, Barriuso et al., 1992b; Francioso et al., 1992; Laird et al., 1992; Paya-Perez et al., 1992; Grundl & Small, 1993) e concluiu que a adsorção da atrazina em solos depende, primeiramente, da quantidade de matéria orgânica presente e, em menor peso, mas significativamente, do tipo e quantidade de minerais de argila presentes. Vaz (1994) conclui que quanto menor a quantidade de matéria orgânica, maior a diferença no valor de Kd (constante de distribuição) entre os minerais 2:1 e 1:1, ou seja, maior a importância da parte mineral do solo.

Os componentes do solo contribuem independentemente para a sorção dos pesticidas, entretanto, a interação entre estes componentes pode acontecer. Por exemplo, substâncias húmicas podem competir pelos sítios de sorção com os pesticidas e, tanto a matéria orgânica quanto os oxihidróxidos, podem se depositar na superfície das argilas silicatadas e alterar a afinidade dos pesticidas com estas superfícies (Laird et al., 1994).

A adsorção, nos colóides orgânicos e inorgânicos do solo, envolve diferentes mecanismos para a maioria dos pesticidas, tais como: interação de van der Waals, ligação de hidrogênio, ligação iônica, complexação através de íons

metálicos, ligação hidrofóbica, complexo de transferência de carga, interações eletrostáticas e ligações covalentes (McBride, 1994).

Fase mineral

Muitas das propriedades físicas e químicas da porção mineral do solo dependem da proporção das frações de diferentes tamanhos das partículas que compõem o solo (areia, silte e argila). As diferenças nas proporções destas partículas definem a textura do solo, que talvez seja um dos fatores mais importantes no deslocamento de pesticidas e na determinação do uso do solo como um todo. Junto à textura, a estrutura de um solo define sua capacidade de infiltração, porosidade e a retenção de umidade e nutrientes, fatores estes que influenciam diretamente a dinâmica de um pesticida.

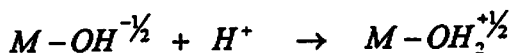
O estudo da capacidade de adsorção dos componentes minerais é importante para verificar a adsorção em camadas mais profundas, uma vez que o teor de matéria orgânica decresce da superfície para camadas mais profundas do solo. Isto pode ser observado no estudo de Wehtje et al. (1984), que mostraram que, enquanto o teor de matéria orgânica decresceu de 17 g kg⁻¹ na superfície para 1 g kg⁻¹ a 1,5 m de profundidade, a constante de distribuição (K_d) variou de 0,6 para 0,45 L kg⁻¹, indicando um possível efeito dos minerais no processo de adsorção.

Huang et al. (1984) estudaram a adsorção da atrazina, em várias frações dos solos (menor que 0,2 µm, 0,2 a 2; 2 a 5; 5 a 20; 20 a 50 e maior que 50 µm), em dois solos, antes e após a remoção da matéria orgânica e remoção dos óxidos de ferro e alumínio. A adsorção foi maior nas frações até 20 µm. A habilidade da fração coloidal e não coloidal do solo em adsorver atrazina foi atribuída à presença de óxidos de alumínio e ferro, uma vez que o tratamento para a retirada destes componentes diminuiu a adsorção. Segundo os autores, os componentes sesquioxídicos têm alta superfície específica e grupos funcionais

doadores de prótons e as moléculas de atrazina descarregadas podem ser protonadas e, assim, ficarem adsorvidas nas superfícies carregadas negativamente das partículas de solo.

Assim, para melhor compreender a interação dos pesticidas com os constituintes inorgânicos de solos de clima tropical, é preciso compreender os mecanismos de interação dos pesticidas com as superfícies minerais, ou seja, se estas superfícies possuem cargas dependentes de pH, cargas permanentes ou se são superfícies descarregadas. A mineralogia mostra que solos tropicais são ricos em óxidos de ferro e alumínio, portanto possuem tanto carga positiva como carga negativa, fortemente dependentes de pH, o que não ocorre em solos de clima temperado. Os solos de clima temperado praticamente não têm carga positiva, apresentando predominantemente cargas negativas. Nos solos de clima tropical, predominam os minerais caulinita, gibbsita, goethita e hematita, em proporções que diferem muito dos minerais de climas temperados (Resende et al., 1997). Como nestes solos as superfícies com carga permanente não são predominantes, serão explicados abaixo os mecanismos de interação entre os pesticidas não iônicos e as superfícies de carga dependente de pH ou as não carregadas.

As superfícies que possuem carga variável dependente de pH são as que possuem grupos hidroxilas livres ou coordenados com Fe, Al, Mn, Ti ou Si. As hidroxilas livres carregam uma carga parcial negativa e assim podem se protonar:

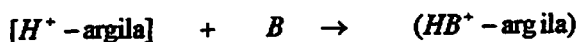


Estas hidroxilas protonadas podem formar ligações de hidrogênio com moléculas de água e, assim, moléculas apolares não serão competitivas com a água. As moléculas orgânicas polares podem interagir via ligação de hidrogênio (Laird & Sawhney, 2002):

Entretanto, moléculas apolares orgânicas são sorvidas facilmente nestas superfícies, por interação hidrofóbica e interação de van der Waals (Laird & Sawhney, 2002).

Bailey et al. (1968) sugerem os seguintes mecanismos para a adsorção de atrazina:

- i. em sistemas ácidos ou neutros: adsorção devido às forças de van der Waals
- ii. em sistemas cuja acidez do sistema é tal que $\text{pH} < \text{pKa} + 2$:



- iii. em sistemas cuja acidez do sistema é tal que $\text{pH} > \text{pKa} + 2$:



ou



Laird et al. (1994), estudando a adsorção da atrazina pelos componentes do solo, matéria orgânica, ferro livre e argila silicatada, não verificaram adsorção da atrazina pelo ferro livre, mas observaram uma forte interação entre esses compostos de ferro com as argilas silicatadas, das frações 0,2 a 2 μm e 0,02 a 0,2 μm , reduzindo a afinidade da atrazina pela argila. Segundo estes autores, devido à superfície hidroxilada, compostos de ferro livre são mais hidrofílicos que as superfícies de siloxana com pouca carga e, assim, a atrazina tem menor afinidade por estes compostos que pela caulinita ou quartzo. Esta suposição é suportada pelo fato da remoção do ferro livre depositado nas superfícies das partículas de caulinita e quartzo ter resultado em um aumento substancial da afinidade da atrazina pela fração argila de 0,2 a 2 μm . Por outro lado, a remoção do ferro livre diminuiu ligeiramente a afinidade da atrazina pela fração de argila menor que 0,02 μm , já que os compostos de ferro livre existem

mais como partículas discretas e como materiais hidróxidos entrecamadas em esmectitas e depositados na superfície.

Moreau & Mouvet (1998) verificaram que somente a hidroxiatrazina ficou adsorvida nos óxidos de ferro, goethita e ferridrita. Para a hidroxiatrazina e atrazina, a adsorção aumentou na seguinte ordem: goethita < ferridrita < caulinita < esmectita < ácido húmico.

Barriuso et al. (1994) estudaram a adsorção e dessorção de atrazina em 12 amostras de argila (hectorita, montmorillonita, esmectita/ilita e saponita) pelo método de equilíbrio em lote. A adsorção da atrazina nas argilas diminuiu com o aumento da densidade de carga na superfície das esmectitas. As isotermas de dessorção indicaram que a adsorção foi reversível, isso, segundo os autores, sugere que a atrazina é principalmente adsorvida nas superfícies das esmectitas por ligações de van der Waals e ligações de hidrogênio.

Laird et al. (1992) estudaram a adsorção da atrazina em 13 esmectitas saturadas com cálcio e observaram uma correlação negativa entre $\log K_f$ e a CTC da argila, ou seja, argilas esmectíticas com baixa densidade de carga e CTC foram mais efetivas para adsorverem a atrazina. Sheng et al. (2001), estudando a adsorção de atrazina em seis esmectitas saturadas com potássio, não observaram uma relação entre a adsorção e a CTC, mas a argila com maior CTC e densidade de carga foi menos efetiva para adsorver a atrazina. Para Sawhney & Singh (1997), a adsorção de atrazina em montmorillonita saturada com cálcio ou alumínio foi atribuída à formação de ligação de hidrogênio entre a atrazina e a água de hidratação.

Stangroom et al. (2000) sugerem que as interações entre os pesticidas e os minerais de argila podem ser influenciadas pela geometria da superfície, acesso da região sortiva do sorbato ao sítio da argila, a identidade dos cátions trocáveis na argila e os eletrólitos em solução.

Matéria orgânica

A capacidade de adsorção da matéria orgânica depende do seu estágio de decomposição. Matéria orgânica em estágio inicial de decomposição apresenta poucas propriedades coloidais, as quais são responsáveis pelos mecanismos de retenção.

A adsorção de pesticidas pela matéria orgânica controla a quantidade de pesticida na solução do solo e determina a persistência, lixiviação, mobilidade e biodisponibilidade da maioria dos pesticidas. A extensão da adsorção depende da natureza e propriedades do pesticida, do tipo e quantidade de matéria orgânica e das condições do próprio ambiente onde ocorrerá a interação (Canellas et al., 1999). Piccolo et al. (1998), utilizando análise por Ressonância Magnética Nuclear de carbono-13 (RMN - ^{13}C), observaram que grupos alifáticos em substâncias húmicas contribuem mais para a ligação de atrazina que grupos aromáticos. Isso indica que o tipo de matéria orgânica tem papel importante na adsorção da atrazina.

Um grande número de trabalhos relata o papel e a importância da matéria orgânica nativa ou adicionada ao solo na adsorção e retenção de pesticidas (Baskaran et al., 1996; Barriuso et al., 1997; Celis et al., 1998). Solos com baixos teores de matéria orgânica possuem baixa capacidade de adsorção, favorecendo as perdas do produto por lixiviação (Kruger et al., 1993) e, dependendo do mecanismo de ligação e da força de retenção dos pesticidas na matéria orgânica, estes produtos podem ter sua persistência prolongada, à medida que a molécula se torna inacessível à ação de microrganismos.

A adição de matéria orgânica aos solos pode ser uma técnica para modificar e controlar o impacto ambiental de xenobióticos (Benoit & Preston, 2000). A adição de resíduos de plantas ao solo geralmente aumenta a capacidade de sorção para poluentes orgânicos e este efeito depende da natureza e do grau de decomposição da matéria orgânica (Martínez-Iñigo & Almendros, 1992). O

aumento da sorção no solo onde é adicionada matéria orgânica fresca pode resultar em uma proteção temporária para o ataque microbiano. Por outro lado, a adição de carbono decomponível pode estimular a biodegradação pelo aumento da atividade microbiana (Topp et al., 1996). Alternativamente, o metabolismo do pesticida pela microflora específica pode ser reprimido por uma fonte adicional de C e N (Abdelhafid et al., 1999). Finalmente, adubos orgânicos em solos podem ser, eles próprios, fonte de atividade microbiana e enzimática que pode modificar diretamente a degradação de poluentes (Benoit & Barriuso, 1997; Houot et al., 1998).

Segundo Weed & Weber (1986), há pelo menos três mecanismos de adsorção de atrazina na matéria orgânica do solo: troca de íons, ligação de hidrogênio e ligação hidrofóbica. A troca de íons depende da protonação, portanto, do pH do meio e a ligação hidrofóbica pode ser a principal contribuição quando o pH for alto e as moléculas não estiverem protonadas (Luthy et al., 1997).

Senesi (1992) sugere a ocorrência de uma ou mais ligações de hidrogênio envolvendo grupos carbonila do ácido húmico e grupos aminas secundárias de s-triazinas. Este autor também sugere outro mecanismo que envolve a transferência de elétrons, em que as estruturas tipo quinona presentes nos ácidos húmicos teriam a habilidade de atrair elétrons dos grupos amino secundários e do nitrogênio do anel triazínico para formar complexos de transferência de carga.

Martin-Neto et al. (1994) observaram, utilizando dados espectroscópicos de ultravioleta-visível (UV - vis), infravermelho (IV) e espectroscopia de ressonância eletrônica de spin, que, no caso particular da atrazina com ácidos húmicos de solos tropicais, o espectro de infravermelho mostrou evidências para mecanismo de transferência de prótons, mas não observaram diferenças no espectro de ressonância de spin eletrônico, indicando

a não ocorrência do mecanismo de transferência de elétrons. Senesi et al. (1995) também aplicaram estas espectroscopias para estudar complexos de atrazina com ácidos húmicos extraídos de solos de clima temperado e obtiveram evidências para os mecanismos de ligação de hidrogênio, transferência de prótons e transferência de elétrons entre o anel triazínico e receptores de elétrons dos ácidos húmicos.

Sposito et al. (1996), estudando a adsorção de atrazina em amostras de ácido húmico extraídos de solos de clima temperado e utilizando técnicas espectroscópicas, observaram que o mecanismo de transferência de prótons é favorecido para ácidos húmicos que possuam grupos funcionais muito ácidos e triazinas pouco básicas como a atrazina. Esses autores, utilizando seus resultados e de outros autores, concluem que o mecanismo de transferência de elétrons é favorecido para ácidos húmicos de acidez total baixa.

Lesan & Bhandari (2000), estudando a adsorção da atrazina em ácido fúlvico e húmico, encontraram maior associação de atrazina com ácido fúlvico que com ácido húmico. A interação do ácido húmico com atrazina também é fortemente dependente do pH.

De acordo com Martin-Neto et al. (2001), a hidroxiatrazina se liga facilmente às substâncias húmicas via complexo de transferência de elétrons. Segundo estes autores, que estudaram a adsorção da atrazina e da hidroxiatrazina em ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de latossolos, estes complexos são a causa da forte adsorção pelos ácidos húmicos e isto pode ser a explicação do complexo de transferência de elétrons aparente entre a matéria orgânica do solo e a atrazina, cuja transformação para hidroxiatrazina é facilitada. Os autores também apresentam evidências da contribuição de interações hidrofóbicas à sorção, dependente do pH, de atrazina pelas substâncias húmicas.

Portanto, em se tratando da adsorção, a matéria orgânica tem efeito dominante na maioria dos casos, porém nos solos tropicais as argilas e os óxidos de Fe e Al devem ser levados em consideração.

Efeito do pH

O pH do solo regula a carga eletrostática dos colóides do solo, matéria orgânica e óxidos, assim como a dissociação química ou protonação dos herbicidas (Barriuso et al., 1992a). A modificação nas cargas do adsorvente ou dos herbicidas influencia a adsorção, envolvendo interações elétricas.

Bases fracas, como as triazinas, tornam-se protonadas em um valor de pH abaixo do pKa e mantêm-se na forma neutra para valores de pH acima do pKa. A atrazina protonada propicia uma interação com as cargas negativas do solo e, na forma neutra, a interação será maior com os sítios hidrofóbicos da matéria orgânica.

A acidez na superfície das argilas é mais importante que a acidez da solução medida pelo pH da suspensão água-solo. Vários estudos apresentam evidências experimentais que indicam que o pH na superfície das argilas pode ser de 2 a 4 unidades menores que na suspensão (Harter & Ahlrichs, 1967; Bailey et al., 1968). O valor do pH na superfície da matéria orgânica também pode ser duas ordens de magnitude menor que a fase líquida e, assim, a protonação das moléculas na superfície da matéria orgânica pode ocorrer quando os valores de pH da solução forem maior que o pKa, se a carga líquida de superfície for negativa.

Weber (1970) revisou a adsorção de várias s-triazinas pelos minerais de argila e mostrou que a adsorção aumenta com a diminuição do pH, alcançando um máximo próximo ao valor do pKa. Yamane & Green (1972) observaram esta mesma relação em solos do Havai contendo 800 g kg⁻¹ de argila

caulinítica. tanto na camada de 0 a 5 cm, contendo 20 g kg⁻¹ de carbono orgânico e CTC igual a 17 cmol_c dm⁻³, quanto na camada 45 a 60 cm, contendo 11 g kg⁻¹ de carbono orgânico e CTC de 10 cmol_c dm⁻³.

Laird et al. (1992), estudando a adsorção da atrazina em solos com teores distintos de esmectitas, sugeriram, através de correlações entre os coeficientes de adsorção, pH e densidade superficial de carga, que as moléculas de atrazina são preferencialmente adsorvidas como espécies neutras.

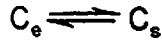
Solos tropicais tendem a ter um pH mais baixo que os solos de climas temperados e, de uma certa forma, as triazinas estarão mais protonadas, mas, por outro lado, a capacidade de reter material de carga positiva é mais baixa nesses solos do que em solos de clima temperado, uma vez que as argilas predominantes são do tipo 1:1, que exibem menor área de superfície específica e menor densidade de carga, resultando em menor CTC e levando a uma menor adsorção destas bases fracas.

Dificuldades na interpretação dos efeitos do pH podem ocorrer se a mudança na acidez afetar a composição da solução ou do adsorvente. A acidificação rápida da solução pode aumentar a concentração de sais solúveis e a força iônica; já o aumento na força iônica pode afetar a adsorção de alguns pesticidas através de efeitos na sua solubilidade (Koskinen & Harper, 1990).

Temperatura

O efeito da temperatura na sorção depende da energia transferida durante o processo. Uma relação inversa tem sido encontrada para grande número de compostos orgânicos não iônicos, ou seja, quando se aumenta a temperatura, diminui a sorção (Chiou et al., 1979).

Huang et al. (1984) não observaram efeito da temperatura na adsorção da atrazina, quando a temperatura variou de 5 para 25°C, sugerindo que a



no qual C_e é a concentração do pesticida na solução e C_s é a concentração do pesticida sorvido.

A relação entre o pesticida sorvido e em solução pode ser expressa pelo coeficiente K_d se C_s , que depende linearmente de C_e :

$$K_d = \frac{[C_s]}{[C_e]}$$

A relação acima é encontrada também como K_p , significando coeficiente de partição do composto orgânico entre a fase sólida e a fase aquosa (Macalady & Ranville, 1998).

Se a relação não é linear, o coeficiente é comumente expresso em termos da relação de Freundlich:

$$K_f = \frac{[C_s]}{[C_e]^n}$$

Quando $\frac{1}{n}$ difere da unidade, alguns autores calculam o coeficiente

K_u , que unifica as unidade de K_f nesta situação (Chen et al., 1994):

$$K_u = \frac{K_f}{C_e^{\frac{n-1}{n}}}$$

O teor de carbono orgânico do solo (C_{org}) tem sido usado como preditor dos coeficientes de sorção para pesticidas não iônicos ou hidrofóbicos (Karickhoff et al., 1979; Chiou, 1989; Luthy et al., 1997; Celis et al., 1998b; Sanchez-Camazano et al., 2000).

Os coeficientes de sorção para um pesticida em particular, quando normalizados em relação ao C_{org} , têm se mostrado não dependente do tipo de solo, levando à definição do coeficiente de sorção normalizado K_{oc} :

adsorção da atrazina nos solos estudados, argilo-siltosos (pH = 7,6; MO = 30 g kg⁻¹) e siltosos (pH = 6; MO = 28 g kg⁻¹), requer pouca energia de ativação.

Já Yamane & Green (1972) estudaram a adsorção da atrazina, em solos do Havai, contendo aproximadamente 800 g kg⁻¹ de argila predominantemente 1:1, óxidos de ferro hidratados e 20 g kg⁻¹ de matéria orgânica na camada de 0-5 cm, em pH 7, e verificaram um aumento na adsorção de atrazina quando a temperatura diminuiu de 25 para 10°C.

Laabs et al. (2002), em um estudo piloto de lixiviação e degradação dos pesticidas usados para milho e soja em latossolos dos cerrados brasileiros, mostraram que a meia vida dos pesticidas nas condições estudadas difere daquelas de clima temperado e os estudos de lixiviação revelaram mobilidade baixa a moderada. Eles verificaram também maiores taxas de degradação dos pesticidas em relação às taxas encontradas em clima temperado, devido ao aumento das populações microbianas e da atividade dos microrganismos como resultado da maior temperatura no solo.

Paraíba & Spadotto (2002) incluíram a temperatura nas equações utilizadas para determinar o índice potencial de lixiviação de um pesticida e, posteriormente, Paraíba et al. (2003) utilizaram estas equações para estudar o efeito da temperatura do solo no potencial de lixiviação de 31 herbicidas usados em milho e soja, em uma região do Centro Oeste brasileiro. O resultado para a atrazina foi que esta possui alta mobilidade em um Neossolo Quartzarênico orthic típico e baixa mobilidade para Latossolo Vermelho Distrófico Típico. Os estudos de Laabs et al. (2000, 2002) corroboram os índices encontrados.

Resíduos ligados

Após a aplicação inicial do pesticida, este pode permanecer no solo na forma de resíduos que podem ser o próprio composto ou seus metabólitos, podendo estar na forma extraível ou não. Resíduos não extraíveis são chamados

de resíduos ligados. Esta ligação pode ser química ou física entre a matéria orgânica e o pesticida (Nakagawa & Andréa, 2000a). Resíduos ligados podem ocasionar a diminuição da degradação do pesticida (Calderbank (1989), citado por Nakagawa & Andrea, 2000a), a perda da degradação biológica (Kaufman (1976), citado por Nakagawa & Andrea, 2000a), a perda da identidade química (Calderbank, 1989, citado por Nakagawa & Andrea, 2000a), a alteração da absorção pelas plantas, no escoamento superficial e na lixiviação do pesticida. Vários autores mostram a formação de resíduos não extraíveis de atrazina no solo (Nakagawa et al., 1995; Barriuso & Koskinen, 1996; Andréa et al., 1997). Nakagawa et al. (1996) observaram 61% e 82% de resíduos ligados de atrazina, aos 400 dias após a aplicação em solo Glei Húmico e Latossolo Vermelho Escuro, respectivamente. Nakagawa & Andréa (2000a) verificaram, em amostras de Glei Húmico e Latossolo Vermelho Escuro, que a formação de resíduos ligados não depende de microrganismos. Nakagawa & Andréa (2000b) estudaram a liberação de resíduos ligados, nos solos citados acima, e observaram que os microrganismos não influenciam a liberação dos resíduos de atrazina, mesmo utilizando microrganismos comprovadamente capazes de liberar resíduos ligados de atrazina do solo.

2.2.1.3. Modelos utilizados na sorção de pesticidas

As equações da isoterma linear e de Freundlich têm sido freqüentemente usadas para descrever a sorção de pesticidas em solos e envolvem o coeficiente de sorção, K_d ou K_f , que são determinados pelo ajuste da curva de sorção obtidos de estudos de equilíbrio (Wagenet & Rao, 1990). Estes valores de K_d ou K_f são a medida da extensão da sorção do pesticida pelo solo. Pressupõe-se que o pesticida na superfície do solo está em equilíbrio com o pesticida que permanece em solução. O equilíbrio pode ser expresso como:

$$K_{oc} = \left(\frac{K_d \text{ ou } K_f}{\%C_{org}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Chiou et al. (1979) e Green & Karickhoff (1990) mostraram que os valores de K_{oc} obtidos em seus estudos para diferentes solos convergem em direção a uma constante e, conseqüentemente, o K_f para um dado composto está intimamente relacionado ao teor de carbono orgânico do solo. Desta forma, a matéria orgânica do solo funciona como um meio de partição para a dissolução das moléculas orgânicas.

Os modelos de predição de transporte de pesticidas usam valores de K_d , K_f ou K_{oc} . Green et al. (1993) discutem a utilidade destes parâmetros da literatura para predizer uma situação específica. Estes valores dependem fortemente das características dos pesticidas, do solo e do método usado para estimá-los (Wagenet & Rao, 1990). A capacidade de sorção de um solo pode ser estimada pelo teor de matéria orgânica e pelos valores de K_{oc} para o composto químico e, para compostos iônicos, o efeito do pH deve ser levado em conta (Green & Karickhoff, 1990).

→ Os métodos para se medir a sorção de compostos químicos em solos têm sido aperfeiçoados, como pode ser visto na revisão feita por Pignatello (2000). Desde a década de 60, foi percebido que assumir a sorção como um processo linear, em equilíbrio e reversível, não era uma representação sempre válida. Os estudos mostravam que esta representação apresentava um desvio entre as medidas calculadas e as obtidas em laboratório (Kay & Elrick, 1967; Davidson et al., 1968). O processo de sorção é mais complicado para muitos pesticidas e, assim, outros modelos foram introduzidos. Estes incluem isotermas de equilíbrio não lineares (Genuchten et al., 1974) bem como modelos de sorção em não-equilíbrio (Hornsby & Davidson, 1973; Cameron & Klute, 1977; Mansell et al., 1977; Rao et al., 1979; Genuchten & Wagenet, 1989).

A sorção em não-equilíbrio é originada, segundo Brusseau & Rao (1991), por processos químicos e físicos. O não-equilíbrio físico é atribuído principalmente à variação na distribuição do fluxo nos solos (Genuchten & Wierenga, 1976; Genuchten & Wierenga, 1977; Rao et al., 1979; Nkedi-Kizza et al., 1984), enquanto o não equilíbrio químico envolve a difusão do sorbato no sorbente, matéria orgânica ou partículas minerais (Brusseau & Rao, 1991).

2.2.1.4. Métodos experimentais para a avaliação da sorção

Os principais métodos para avaliar a sorção são o equilíbrio em lote e a percolação através de coluna de solo. Lavorenti et al. (2003) relatam as características de cada um destes métodos.

O método equilíbrio em lote é simples e rápido, mas trabalha com relação solo:solução muito diferente das condições de campo e, portanto, os resultados podem ser questionados na prática. Grover & Hance (1970) estudaram a adsorção de atrazina em solo (156 g kg⁻¹ de argila, 19,3 g kg⁻¹ de C) variando a relação solo:solução de 1:10 para 4: 1 e verificaram um decréscimo de aproximadamente 3 vezes na adsorção com o aumento da relação solo:solução, ou seja, a adsorção da atrazina no solo na proporção de 4:1 foi três vezes menor.

Puri & Keen (1925), citados por Grover & Hance (1970), mostraram que a desintegração dos agregados do solo depende da quantidade de partículas de solo na água e Weber et al. (1964), citados por Grover & Hance (1970), mostraram que a capacidade adsortiva do carbono ativado aumenta 50% quando a partícula está separada. Assim, Grover & Hance (1970) consideram que as diferenças na extensão da adsorção se devem à variação no grau de agregação do solo.

2.2.2. Transporte de pesticidas

Os herbicidas podem ser transportados para a atmosfera, lençol freático e águas superficiais por volatilização, lixiviação e escoamento superficial.

O movimento dos pesticidas no solo é resultado da difusão, da convecção e da dispersão. A difusão do pesticida em fase aquosa ou gasosa ocorre ao longo do gradiente de concentração do soluto. A convecção, também chamada de fluxo de massa, refere-se ao movimento do pesticida que ocorre junto com a água que percola no perfil do solo. A dispersão ocorre como resultado de variações no fluxo entre poros do solo e, em nível macroscópico, é bastante semelhante à difusão.

De acordo com Lindstrom et al. (1968), os parâmetros mais importantes a serem considerados para uma descrição quantitativa do movimento de pesticidas são: o coeficiente de difusão do pesticida no solo e água; o teor de água do solo; a velocidade da água nos espaços entre partículas e agregados; a sorção do pesticida pelos sítios ativos das partículas do solo. Davidson et al. (1968) ainda incluem a solubilidade do pesticida e a degradação biológica.

Várias medidas de coeficientes de difusão são encontradas na literatura (Lindstrom et al., 1968; Ehlers et al., 1969; Farmer & Jensen, 1970; Lavy, 1970; Scott & Phillips, 1972, 1973; Scott et al., 1974) e estes autores mostram que fatores como a densidade do solo, o conteúdo de água, a temperatura, o pH e a adsorção afetam a velocidade de difusão.

Para as condições brasileiras existem alguns estudos relacionados ao transporte de pesticidas no solo. Estudos de monitoramento ambiental ainda estão sendo iniciados e representam muito pouco diante da realidade do país (Lavorenti et al., 2003).

2.2.2.1. Volatilização

A taxa de volatilidade para pesticidas incorporados ao solo é inicialmente alta e diminui com o tempo numa proporção dependente do pesticida e das condições experimentais (Farmer et al., 1972; Igue et al., 1972). Como a atrazina é pouco volátil, espera-se que o transporte para a atmosfera não seja significativo.

2.2.2.2. Lixiviação

A lixiviação é o processo em que os pesticidas se movem através do perfil do solo em direção ao lençol aquífero. Trata-se da principal forma de transporte no solo das moléculas não voláteis e/ou solúveis em água.

A lixiviação de um composto é influenciada principalmente pela sorção deste aos componentes do solo, por sua solubilidade, pela condutividade hidráulica do solo e pela quantidade de água que o solo recebe através da chuva ou irrigação (Cheng, 1990).

A detecção de muitos pesticidas no lençol freático pode ser resultado de interação incompleta entre os pesticidas e matéria orgânica/inorgânica do solo ou pode ser devido à formação de complexos solúveis com componentes da solução do solo, como a matéria orgânica dissolvida. Este último tem sido objeto de vários estudos (Celis et al., 1998b; Gao et al., 1998a, 1998b; Seol & Lee, 2000; Li et al., 2003).

O movimento descendente do pesticida é intensificado quando o solo possui rachaduras, canais ou descontinuidades que favoreçam o fluxo preferencial da solução do solo. Em solos de clima temperado, o deslocamento de pesticidas ocorre freqüentemente por fluxo preferencial (Lennartz, 1999). Sob condições de fluxo preferencial, a água e solutos se movem somente nos poros disponíveis (Flury, 1996), ou pelo menos mais rápidos em certas partes do solo que em outras, o que favoreceria a lixiviação do pesticida logo após sua

aplicação. O fluxo preferencial pode ocorrer em solos argilosos bem estruturados (Flury et al., 1994), tão bem quanto em solos arenosos (Ghodrati & Jury, 1990; Kamra et al., 2001).

Experimentos em lisímetros em um latossolo perto de Cuiabá (MT) revelaram que pesticidas polares e apolares lixiviaram da superfície do solo para profundidade de 35 cm dentro de 28 dias (Laabs et al., 2000). Os autores sugeriram que isto era uma indicação de transporte por fluxo preferencial. Os estudos de Reichenberger et al. (2002) corroboram que a indicação de fluxo preferencial pode ser o principal meio de transporte de pesticidas em latossolos.

Em um estudo com solo arenoso, Bowman (1989) mostrou que a lixiviação da atrazina foi mais pronunciada com eventos de percolação na primeira semana após a aplicação.

Laabs et al. (2000) estudaram a lixiviação de vários pesticidas, entre eles a atrazina, e observaram que esta lixiviou com as primeiras chuvas, a partir de 12 dias após a aplicação. A concentração da atrazina diminuiu exponencialmente com a profundidade do solo e 0,46 % da dose aplicada de atrazina foi encontrada abaixo de 15 cm, 28 dias após a aplicação. Entretanto, neste tempo, a maior parte dos resíduos de atrazina permaneceu na camada de 0 a 10 cm, que continha 83,4% do total presente no perfil do solo, 28 dias após a aplicação. Os autores concluíram que a atrazina exibiu uma tendência moderada de lixiviação no latossolo estudado e que isto concorda com experimentos conduzidos em regiões temperadas (Huang & Frink, 1989; Hall et al., 1989). Os autores atribuíram esta tendência moderada de lixiviação ao alto teor de carbono orgânico no perfil do solo (26,3 g kg⁻¹ na camada de 0 a 10 cm), que está de acordo com os estudos de Barriuso et al. (1992b) e de outros autores (Moreau & Mouvet, 1997; Moreau & Mouvet, 1998, Mersie & Seybold, 1996) que relacionam a extensão da mobilidade da atrazina ao conteúdo de matéria orgânica do solo. Uma vez que a metabolização da atrazina em hidroxiatrazina ocorre via hidrólise química

catalisada pelos processos de sorção à matéria orgânica (Lerch et al., 1999; Martin-Neto et al., 2001), a matéria orgânica pode estar tanto adsorvendo atrazina como hidroxiatrazina.

Prata (2002), estudando o deslocamento miscível de brometo e atrazina marcada, em colunas contendo 20 cm de material de solo, Latossolo Vermelho, sob plantio direto (PD) e convencional (PC), observou que a porcentagem de metabolização nas soluções percoladas foi muito baixa para ambos os sistemas de cultivo, permanecendo quase que a totalidade lixiviada na forma de atrazina (~95% no PD e ~93% no PC) e os metabólitos caracterizados foram a hidroxiatrazina, desetilatrazina e desisopropilatrazina.

Sadeghi et al. (2000) trabalharam com “blocos” (16 x 20 cm), deformados e não deformados, de um solo arenoso e um siltoso, aplicando atrazina marcada; 24 h após aplicação, os autores simularam 4 h de chuva com intensidade de 12 mm h⁻¹, o lixiviado foi analisado por cintilação. No solo arenoso, para os blocos não deformados, houve lixiviação de 33,3% a 35,8% do total aplicado, enquanto que no solo siltoso esta foi de 32% a 64,7%. Isso, segundo os autores, sugere que a estrutura do solo arenoso é mais homogênea que a do solo siltoso. A quantidade inicial de atrazina recuperada no lixiviado foi de 0,5 a 4% para solo siltoso e menor que 0,5% para solo arenoso. Isso indica que o fluxo pelos macroporos foi o mecanismo mais proeminente no solo siltoso que no solo arenoso. Estes resultados não eram esperados devido às diferenças na capacidade de adsorção dos solos. O solo siltoso possuía maior teor de matéria orgânica e maior teor de argila (17 g kg⁻¹ e 180 g kg⁻¹, respectivamente) que o solo arenoso (13 g kg⁻¹ e 60 g kg⁻¹, respectivamente) e isto deveria reduzir a quantidade de atrazina disponível para o transporte no solo siltoso quando comparado com o arenoso. Os blocos deformados indicaram diferentes mecanismos de transporte para os solos: no solo arenoso, nenhuma atrazina foi detectada no primeiro lixiviado. Isto é indicativo de fluxo por pistão em vez de

transporte preferencial (Ly & Ghodrati, 1995), o que resulta de uma estrutura mais homogênea onde a matriz inteira do solo contribuiu para o processo de lixiviação. Para o solo siltooso, maiores quantidades de atrazina foram detectadas nos primeiros lixiviados, o que é indicativo de fluxo preferencial. Comparado com solo arenoso, o siltooso contém agregados mais estáveis como resultado de maior teor de argila e matéria orgânica. Comparando solos intactos com deformados, os intactos apresentaram maior lixiviação.

Dores & Lamônica-Freire (2001) classificaram a atrazina como contaminante em potencial, baseados nos critérios de solubilidade, K_{oc} , meia vida no solo, meia vida na água, constante da Lei de Henry e índice GUS. Ressalta-se que esta classificação foi realizada em função de índices estipulados e não em dados experimentais. Ainda, o índice GUS, estabelecido por Gustafson (1989) é dado pela expressão:

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

que considera a meia vida da molécula e a constante de sorção normalizada em relação ao teor de carbono orgânico do solo. Assim, este índice não considera nem propriedades físico-químicas da molécula, como a solubilidade, nem as características ambientais e do solo, como porosidade do solo e condutividade hidráulica, que são determinantes para o potencial de lixiviação (Lavorenti et al., 2003).

Farenhorst et al. (2000) estudaram a lixiviação de atrazina em colunas de solo contendo ou não minhocas. Observaram transporte preferencial pelos túneis, mas a atrazina total lixiviada foi duas vezes maior na ausência de minhocas. Os autores sugerem que isto é devido à ingestão e ao transporte de atrazina pelas minhocas em direção à superfície do solo e ao aumento de resíduos não extraíveis do solo.

2.2.2.3. Escoamento superficial

A movimentação do pesticida ao longo da superfície do solo juntamente com o escoamento de água da chuva ou pelo vento, até a superfície das águas dos rios, lagos e terrenos de menor declividade, é conhecida como escoamento superficial (Lavorenti et al., 2003).

Correia (2000) aplicou atrazina em um Podzólico Vermelho-Amarelo com 12% de declividade, na concentração recomendada pelo fabricante, 30 dias após o cultivo de milho, e conduziu o experimento simulando chuvas num total de 200 mm mês⁻¹. A porcentagem de atrazina deslocada pelo escoamento do excesso de água e por partículas erodidas foi maior nos dois primeiros dias após a aplicação, 1,6% e 0,014%, respectivamente. O autor observou que, em intervalos acima de 15 dias, estes valores se reduziram a um décimo, mostrando a importância de se evitar a aplicação do herbicida quando há previsão de chuva.

O transporte de um pesticida por escoamento superficial não é tão previsível como o é por lixiviação.

2.2.3. Transformação dos pesticidas

A transformação do pesticida pode ocorrer por meios bióticos e abióticos. As transformações bióticas envolvem constituintes vivos do solo e as abióticas não (Lavorenti et al., 2003). Quando a transformação é total, o processo se chama mineralização e produz CO₂, H₂O e íons minerais; quando é parcial, recebe o nome de metabolização.

2.2.3.1. Transformação abiótica

As principais transformações abióticas são a hidrólise e a fotólise. A hidrólise é influenciada pelo pH, temperatura e sorção dos pesticidas, e a extensão da fotólise depende do tempo de exposição, da intensidade, do pH da solução entre outros (Lavorenti et al., 2003).

A metabolização da atrazina em hidroxiatrazina ocorre principalmente via hidrólise química e é catalisada pelos processos de sorção devido à matéria orgânica e por baixos valores de pH (Lerch et al., 1998)

Armstrong et al. (1967) observaram a formação de hidroxiatrazina nas soluções percoladas de colunas de solos, cujo pH medido em água foi 3,9. Nakagawa & Andréa (2000a) também verificaram que a degradação da atrazina em hidroxiatrazina não depende de microrganismos, em solos Glei Húmico e Latossolo Vermelho Escuro esterilizados.

2.2.3.2. Transformação biótica

Sobre o assunto, há várias revisões, por exemplo: processos de transformação biológica dos pesticidas (Bollag & Liu, 1990); biodegradação e sorção de pesticidas durante o transporte em solos (Gamerding et al., 1993; Rao et al., 1993); biodisponibilidade e bioatividade de pesticidas após sorção (Weber et al., 1993) e vários outros trabalhos, como por exemplo: que descreve um modelo para a biodisponibilidade e biodegradação de pesticidas em solos (Shelton & Doherty, 1997), que estudam o efeito da difusão e da sorção na cinética de biodegradação (Scow & Hutson, 1992; Rao et al., 1993; Scow, 1993), que relatam o potencial de mineralização da atrazina (Anderson et al., 2002) e o efeito das propriedades do solo na biodisponibilidade da atrazina sequestrada no solo (Chung & Alexander, 2002).

Nakagawa & Andréa (2000b) verificaram que a mineralização do anel triazínico ocorre apenas em solo natural, não esterilizado, e não ocorre em meio de culturas de microrganismos.

Portanto, para a análise de risco da atrazina, uma vez que esta pode se movimentar para fora do local a que se destina, observa-se a necessidade de compreender melhor o comportamento da atrazina e seus metabólitos em solos brasileiros, de estudar áreas já contaminadas e de estudar a remediação para nossas condições.

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELHAFID, R.; HOUOT, S.; BARRIUSO, E. How increasing availability of C and N affects atrazine behaviour in soils. **Biology and Fertility of Soils**, New York, v. 30, p. 411-414, 1999.
- ANDERSON, K. L.; WHEELER, K. A.; ROBINSON, J. B.; TUOVINEN, O. H. Atrazine mineralization potential in two wetlands. **Water Research**, Londres, v. 36, p. 4785-4794, 2002.
- ANDREA, M. M.; MATALLO, M. B.; TOMITA, R. Y.; LUCHINI, L. C. Effect of temperature on dissipation of ¹⁴C-atrazine in a Brazilian soil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 32, p. 95-100, 1997.
- ARMSTRONG, D. E.; CHESTERS, G.; HARRIS, R. F. Atrazine hydrolysis in soil. **Soil Science Society of America Proceeding**, Madison, v. 31, p. 61-66, 1967.
- ASHBY, J.; TINWELL, H.; STEVENS, J.; PASTOR, T.; BRECKENRIDGE, C. B. The effects of atrazine on the sexual maturation of female rats. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Amsterdam, v. 35, p. 468-473, 2002.
- BAILEY, G. W.; WHITE, J. L.; ROTHBERG, T. Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: role of pH and chemical character of adsorbate. **Soil Science Society of America Proceeding**, Madison, v. 32, p. 222-234, 1968.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. Tradução de Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- BARRIUSO, E.; BAER, U.; CALVET, R. Dissolved organic matter and adsorption – desorption of dimetryn, atrazine, and carbefumide by soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 21, p. 359-367, 1992a.
- BARRIUSO, E.; FELLER, C.; CALVET, R.; CERRI, C. Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brazilian Oxisols. **Geoderma**, Amsterdam, v. 53, p. 155-167, 1992b.
- BARRIUSO, E.; HOUOT, S.; SERRA-WITTLING, C. Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. **Pesticide Science**, Oxford, v. 49, p. 65-75, 1997.

- BARRIUSO, E.; KOSKINEN, W. C.** Incorporating nonextractable atrazine residues into soil size fractions as a function of time. *Soil Science Society America Journal*, Madison, v. 60, p. 150-157, 1996.
- BARRIUSO, E.; LAIRD, D. A.; KOSKINEN, W. C.; DOWDY, R. H.** Atrazine desorption from smectites. *Soil Science Society America Journal*, Madison, v. 58, p. 1632-1638, 1994.
- BASKARAN, S.; BOLAN, N. S.; RAHMAN, A.; TILLMAN, R. W.** Non equilibrium sorption during the movement of pesticides in soils. *Pesticide Science*, Oxford, v. 46, p. 333-343, 1996.
- BENOIT, P.; BARRIUSO, E.** Fate of ^{14}C ring labeled 2,4-D, 2,4-dichlorophenol and 4-chlorophenol during straw composting. *Biology and Fertility of Soils*, New York, v. 25, p. 53-59, 1997.
- BENOIT, P.; PRESTON, C. M.** Transformation and binding of ^{13}C and ^{14}C -labelled atrazine in relation to straw decomposition in soil. *European Journal of Soil Science*, Oxford, v. 51, p. 43-54, 2000.
- BIRADAR, D. P.; RAYBURN, A. L.** Chromosomal damage induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water supplies. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 24, p. 1222-1225, 1995.
- BOLLAG, J. M.; LIU, S. Y.** Biological transformation process of pesticides. In: **CHENG, H. H.; BAILEY, G. W.; GREEN, R. E.; SPENCER, W. F. (Eds.)** *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling*. Madison : SSSA Book, 1990, 530 p.
- BOWMAN, B. T.** Mobility and persistence of the herbicides atrazina, metolachlor and terbuthylazine in plainfield sand determined using field lysimeters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Elmsford, v. 8, p. 485-491, 1989.
- BOWMER, K. H.** Atrazine persistence and toxicity in two irrigated soils of Australia. *Australian Journal Soil Research*, Collingwood, v. 29, p. 339-350, 1991.
- BRASIL.** Portaria n.36, de 19 de janeiro de 1990. Aprova normas e padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano. *Diário Oficial [da] União*, Brasília, DF, 23 jan., 1990.

BRASIL. Resolução CONAMA n.20, de 18 de junho de 1986. Estabelece classificação de águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Congresso Nacional. Lei n.7802, 11 de julho de 1989. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, DF, 30 jul. 1986.

BRASIL. Portaria n.1469, de 29 de dezembro de 2000. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, DF, 10 jan., 2001.

BROUWER, W. W. M.; BOESTEN, J. J. T.; SIEGERS, W. G. Adsorption of transformation products of atrazine by soil. **Weed Research**, Oxford, v. 30, p. 123-128, 1990.

BROWN, D. S.; FLAGG, E. W. Empirical prediction of organic pollutant sorption in natural sediments. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 10, p. 382-436, 1981.

BRUSSEAU, M. L.; RAO, P. S. C. The influence of sorbate-organic matter interactions on sorption of organic compounds. **Environmental Science Technology**, New York, v. 25, p. 1501-1506, 1991.

CAMERON, D. A.; KLUTE, A. Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. **Water Resources Research**, Washington, v. 13, p. 183-188, 1977.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; AMARAL SOBRINO, N. M. B. Reações da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo**. Porto Alegre: Gênese, 1999. cap.5, p. 69-90.

CELIS, R.; BARRIUSO, E.; HOUOT, S. Effect of liquid sewage sludge addition on atrazine sorption and desorption by soil. **Chemosphere**, Elmsford, v. 37, n. 6, p. 1091-1107, 1998a.

CELIS, R.; BARRIUSO, E.; HOUOT, S. Sorption and desorption of atrazine by sludge-amended soil: dissolved organic matter effect. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, p. 1348-1356, 1998b.

CEREJEIRA, M. J.; VIANA, P.; BATISTA, S.; PEREIRA, T.; SILVA, E.; VALÉRIO, M. J.; SILVA, A.; FERREIRA, M.; SILVA-FERNANDES, A. M. Pesticides in Portuguese surface and grounds waters. **Water Research**, London, v. 37, p. 1055-1063, 2003.

CHEN, Z.; XING, B.; MCGILL, W. B. A unified sorption variable for environmental applications of the Freundlich equation. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 23, p. 549-556, 1994.

CHENG, H. H. Pesticide in soil environment: an overview. In: CHENG, H. H.; BAILEY, G. W.; GREEN, R. E.; SPENCER, W. F. (Eds.) *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling*. Madison, SSSA Book, 1990.

CHIOU, C. T. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic compounds by soil organic matter. In: SAWHNEY, B. L. (Ed.) *Reactions and movement of organic chemicals in soils*. Madison: SSSA, 1989. p. 1-29.

CHIOU, C. T.; PETERS, L. J.; FREED, V. H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science*, [s.l.], v. 206, p. 831-832, 1979.

CHUNG, N.; ALEXANDER, M. Effect of soil properties on bioavailability and extractability of phenanthrene and atrazine sequestered in soil. *Chemosphere*, Oxford, v. 48, p. 109-115, 2002.

CHUNG, S. W.; GU, R. R. Estimating time-variable transformation rate of atrazine in a reservoir. *Advances in Environmental Research*, Oxford, v. , p. 2002.

CORREIA, F. V. *Distribuição e degradação do herbicida atrazina em solo Podzólico Vermelho Amarelo sob condições de clima tropical úmido*. 2000. 83 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2000.

DAVIDSON, J. M.; RIECK, C. M.; SANTELMANN, P. W. Influence of water flux and porous material on the movement of selected herbicides. *Soil Science Society of America Proceeding*, Madison, v. 2, p. 629-633, 1968.

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

DORES, E. F. G. de C.; LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas: estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso: análise preliminar. *Química Nova*, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 27-36, 2001.

DOUSSETT, S.; MOUVET, C. Lessivage de la terbuthylazine et de l'atrazine en colonnes de sol au laboratoire. *Earth & Planetary Sciences*, Paris, v. 325, p. 335-342, 1997.

DOUSSETT, S.; MOUVET, C.; SCHIAVON, M. Sorption of terbuthylazine and atrazine in relation to the physico-chemical properties of three soils. *Chemosphere*, Oxford, v. 28, n. 3, p. 467-476, 1994.

EHLERS, W.; FARMER, W. J.; SPENCER, W. F.; LETEY, J. Lindane diffusion in soils: II. water content, bulk density and temperature effects. *Soil Science Society of America Proceeding*, Madison, v. 33, p. 505-508, 1969.

FARENHORST, A.; TOPP, E.; BOWMAN, B. T.; TOMLIN, A. D. Earthworm burrowing and feeding activity and the potential for atrazine transport by preferential flow. *Soil Biology and Biochemistry*, London, v. 32, p. 479-488, 2000.

FARMER, W. J.; IGUE, K.; SPENCER, W. F.; MARTIN, J. P. Volatility of organochlorine insecticides from soil: I. Effect of concentration, temperature, air flow rate and vapor pressure. *Soil Science Society of America Proceeding*, Madison, v. 36, p. 443-447, 1972.

FARMER, W. J.; JENSEN, C. R. Diffusion and analysis of carbon-14 labeled dieldrin in soils. *Soil Science Society of America Proceeding*, Madison, v. 34, p. 28-31, 1970.

FILIZOLA, H. F.; FERRACINI, V. L.; SANS, L. M. A.; GOMES, M. A. F.; FERREIRA, J. A. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guairá. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 37, p. 659-667, 2002.

FLURY, M. Experimental evidence of transport of pesticide through field soils: a review. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 25, p. 24-45, 1996.

FLURY, M.; FLUHLER, H.; JURY, W. A.; LEUENBERGER, J. Susceptibility of soils to preferential flow of water: a field study. *Water Resources Research*, Washington, v. 30, n. 7, p. 1945-1954, 1994.

FRANCIOSO, O.; BAK, E.; ROSSI, N.; SEQUI, P. Sorption of atrazine and trifluralin in relation to the physico-chemical characteristics of selected soils. *The Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 123-124, p. 503-512, 1992.

FRIEDMANN, A. S. Atrazine inhibition of testosterone production in rat males following peripubertal exposure. *Reproductive Toxicology*, [s.l.], v. 16, p. 275-279, 2002. Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/reprotox>>. Acessada em 16 set. 2003.

GAMERDINGER, A. P.; DOWLING, K. C.; LEMLEY, A. T. Miscible displacement and theoretical techniques for simultaneous study of pesticide sorption and degradation during transport. In: LINN, D. M. (Ed.) *Sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soil*. Madison: SSSA, 1993. p. 115-123.

GAO, J. P.; MAGUHN, J.; SPITZAUER, P.; KETTRUP, A. Sorption of pesticides in the sediment of the teufelsweiher pond (southern Germany). I: equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Water Research*, Londres, v. 32, n. 5, p. 1662-1672, 1998a.

GAO, J. P.; MAGUHN, J.; SPITZAUER, P.; KETTRUP, A. Sorption of pesticides in the sediment of the teufelsweiher pond (southern Germany). II: competitive adsorption, desorption of aged residues and effect of dissolved organic carbon. *Water Research*, Londres, v. 32, n. 7, p. 2089-2094, 1998b.

GENUCHTEN, M. Th. van; DAVIDSON, J. M.; WIERENGA, P. J. An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement in porous media. *Soil Science Society of America Proceeding*, Madison, v. 38, p. 29-35, 1974.

GENUCHTEN, M. Th. van; WAGENET, R. J. Two-site/two region models for pesticide transport and degradation. I: theoretical development and analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 53, p. 1303-1310, 1989.

GENUCHTEN, M. Th. van; WIERENGA, P. J. Mass transfer studies in sorbing porous media. I: analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 40, p. 473-480, 1976.

GENUCHTEN, M. Th. van; WIERENGA, P. J. Mass transfer studies in sorbing porous media. II: experimental evaluation with tritium ($^3\text{H}_2\text{O}$). *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 41, p. 272-278, 1977.

GERECKE, A. C.; SCHARER, M.; SINGER, H. P.; MULLER, S. R.; SCHWARZENBACH, R. P.; SAGESSER, M.; OCHSENBEIN, U.; POPOW, G. Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: pesticide load through wastewater treatment plants: current situation and reduction potential. *Chemosphere*, Oxford, v. 48, p. 307-315, 2002.

GFRENER, M.; WENZL, T.; QUAN, X.; PLATZER, B.; LANKMAYR, E. Occurrence of triazines in surface and drinking water of Liaoning Province in Eastern China. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, [s.l.], v. 53, p. 217-228, 2002. Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/jbbm>>. Acesso em: 16 set. 2003.

GHODRATI, M.; JURY, W. A. A field study using dyes to characterize preferential flow of water. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 54, p. 1558-1563, 1990.

GIRARDI, G. A última colheita. *Galileu*, São Paulo, n. 133, p. 24-31, 2002.

GISH, T. J.; SHIRMOHAMMADI, A.; WIENHOLD, B. J. Field scale mobility and persistence of commercial and starch-encapsulated atrazine and alachlor. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 23, p. 355-359, 1994.

GOEDERT, W. J. Management of cerrado soils of Brazil: a review. *Journal Soil Science*, Oxford, v. 34, p. 405-428, 1983.

GOOLSBY, D. A.; THURMAN, E. M.; POMES, M. L.; MEYER, M.; BATTAGLIN, W. A. Herbicides and their metabolites in rainfall: origin, transport, and deposition patterns across the Midwestern and northeastern United States, 1990 – 1991. *Environmental Science and Technology*, New York, v. 31, p. 1325-1333, 1997.

GRABER, E. R.; FISCHER, G. C.; MINGELGRIN, U. Enhanced transport of atrazina under irrigation with effluent. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 59, p. 1513-1519, 1995.

GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. *Environment International*, Oxford, v. 26, p. 483-495, 2001.

GREEN, R. E. Pesticide-clay-water interactions. In: GUENZL, W. D. *Pesticides in soil and water*. Madison: Soil Science Society of America, 1974. p. 3-37.

GREEN, R. E.; SCHNEIDER, R. C.; GAVENDA, R. T.; MILES, C. J. Utility of sorption and degradation parameters from the literature for site-specific pesticide impact assessments. In: **LIN, D. M. (Ed.). Sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soil: proceedings of a symposium sponsored by divisions S-3, S-1 and A-5 of the Soil Science Society of America and American Society of Agronomy in Denver, Colorado.** Madison: SSSA, 1993, v.32, p.209-225.

GREEN, R.E.; KARICKHOFF, S.W. Sorption estimates for modeling. In: **CHENG, H. H.; BAILEY, G. W.; GREEN, R. E.; SPENCER, W. F. (Eds.) Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling.** Madison: SSSA, 1990. p. 79-101.

GROVER, R.; HANCE, R. J. Effect of ratio of soil to water on adsorption of linuron and atrazine. *Soil Science*, Baltimore, v. 109, n. 2, p. 136-138, 1970.

GRUNDL, T.; SMALL, G. Mineral contributions to atrazine and alachlor sorption in soil mixtures of variable organic carbon and clay content. *Journal of Contaminant Hydrologic*, Amsterdam, v. 14, p. 117-128, 1993.

GUILHERME, L. R. G.; SILVA, M. L. N.; LIMA, J. M. de; RIGITANO, R. L. de O. Contaminação de microbacia hidrográfica pelo uso de pesticidas. *Informe Agropecuário*, Belo Horizonte, v. 21, n. 207, p. 40-50, 2000.

GUSTAFSON, D. I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Elmsford, v. 8, p. 339-357, 1989.

HALL, J. K.; MURRAY, M. R.; HARTWIG, N. L. Herbicide leaching and distribution in tilled and untilled soil. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 18, p. 439-445, 1989.

HANSCH, C.; LEO, A.; HOEKMAN, D. Exploring QSAR: hydrophobic, electronic, and steric constants. *American Chemical Society*, Washington, v. 48, 1995.

HARTER, R. D.; AHLRICHS, J. L. Determination of clay surface acidity by infrared spectroscopy. *Soil Science Society of America Proceeding*, Madison, v. 31, p. 30-33, 1967.

HATFIELD, J. L.; WESLWY, C. K.; PRUEGER, J. H.; PFEIFFER, R. L. Herbicide and nitrate distribution in central Iowa rainfall. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 25, p. 259-264, 1996.

HAZARDOUS SUBSTANCE DATA BANK. **National toxicology information program**. Disponível em: <<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSBD>>. Acesso em: 11 jul. 2003.

HELLING, C. S.; ZHUANG, W.; GISH, T. J.; COFFMAN, C. B.; ISENSEE, A. R.; KEARNEY, P. C.; HOAGLAND, D. R.; WOODWARD, M. D. Persistence and leaching of atrazine, alachlor, and cyanazine under no-tillage practices. *Chemosphere*, Oxford, v. 17, p. 175-187, 1988.

HERWIG, U.; KLUMPP, E.; NARRES, H. D.; SCHWUGER, M. J. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Applied Clay Science*, New York, v. 18, p. 211-222, 2001.

HITES, R. A. **Handbook of mass spectra of environmental contaminants**. Boca Raton: CRC, 1985. 256 p.

HORNSBY, A. G.; DAVIDSON, J. M. Solution and adsorbed fluometuron concentration distribution in a water-saturated soil: experimental and predicted evaluation. *Soil Science Society of America Proceeding*, Madison, v. 37, p. 823-828, 1973.

HOUOT, S.; BARRIUSO, E.; BERGHEAUD, V. Modifications to atrazine degradation pathways in a loamy soil after addition of organic amendments. *Soil Biology and Biochemical*, London, v. 30, p. 2147-2157, 1998.

HUANG, L. Q.; FRINK, C. R. Distribution of atrazina, simazine, alachlor and metolachlor in soil profiles of Connecticut. *Bulletin of Environmental Contaminant and Toxicology*, New York, v. 43, p. 159-164, 1989.

HUANG, P. M.; GROVER, R.; MCKERCHER, R. B. Components and particle size fractions involved in atrazine adsorption by soils. *Soil Science*, Baltimore, v. 138, p. 20-24, 1984.

HUMBURG, N. E. (Ed.). **Herbicide handbook of the weed science society of America**. 6.ed. Champaign: Weed Science Society of America, 1989.

- IGUE, K.; FARMER, W. J.; SPENCER, W. F.; MARTIN, J. P. Volatility of organochlorine insecticides from soil: II. Effect of relative humidity and soil water content on dieldrin volatility. *Soil Science Society of America Proceeding*, Madison, v. 36, p. 447-450, 1972.
- ISENSEE, A. R.; SADEGHI, A. M. Long term effect of tillage and rainfall on herbicide leaching to shallow groundwater. *Chemosphere*, Oxford, v. 30, p. 671-685, 1995.
- JONES, T. W.; KEMP, W. M.; STEVENSON, J. C.; MEANS, J. C. Degradation of atrazine in estuarine water/sediment systems and soils. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 11, p. 632-638, 1982.
- KAMRA, S. K.; LENNARTZ, B.; GENUCHTEN, M. TH. van; WIDMOSER, P. Evaluating non-equilibrium solute transport in small soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, Amsterdam, v. 48, p. 189-212, 2001.
- KARICKHOFF, S. W.; BROWN, D. S.; SCOTT, T. A. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediment. *Water Research*, Londres, v. 13, p. 241-248, 1979.
- KAY, B. D.; ELRICK, D. E. Adsorption and movement of lindane in soils. *Soil Science*, Baltimore, v. 104, p. 314-322, 1967.
- KOLPIN, D. W.; KALKHOFF, S. J. Atrazine degradation in a small stream in Iowa. *Environmental Science and Technology*, New York, v. 27, p. 134-139, 1993.
- KOOKANA, R. S.; BASKARAN, S.; NAIDU, R. Pesticide fate and behaviour in Australian soils in relation to contamination and management of soil and water: a review. *Australian Journal of Soil Research*, Collingwood, v. 36, p. 715-764, 1998.
- KOSKINEN, W. C.; HARPER, S. S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H. H.; BAILEY, G. W.; GREEN, R. E.; SPENCER, W. F. (Eds.) *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling*. Madison: SSSA, 1990. p. 51-77.
- KOSKINEN, W. C.; ROCHETTE, E. A. Atrazine sorption-desorption in field-moist soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, London, v. 65, p. 223-230, 1996.

KRUGER, E. L.; SOMASUNDARAN, L.; KANWAR, R. S.; COATS, J. R. Persistence and degradation of C-14 atrazine and C-14 deisopropylatrazine as affected by soil depth and moisture conditions. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Elmsford, v. 12, p. 1959-1967, 1993.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ALTSTAEDT, A.; ZECH, W. Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, p. 256-268, 2002.

LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ALTSTAEDT, A.; ZECH, W. Leaching and degradation of soybean pesticides in an Oxisol of the Brazilian Cerrados. **Chemosphere**, Madison, v. 41, p. 1441-1449, 2000.

LAIRD, D. A.; BARRIUSO, E.; DOWDY, R. H.; KOSKINEN, W. C. Adsorption of atrazine on smectites. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 56, p. 62-67, 1992.

LAIRD, D. A.; SAWHNEY, B. L. Reactions of pesticides with soil minerals. In: **DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G.** **Soil mineralogy with environmental applications**. Madison: Soil Science Society of America, 2002. 866 p.

LAIRD, D. A.; YEN, P. Y.; KOSKINEN, W. C.; STEINHEIMER, T. R.; DOWDY, R. H. Sorption of atrazine on soil clay components. **Environmental Science and Technology**, New York, v. 28, p. 1054-1061, 1994.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos: fundamentos. In: **CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M. de; LOPES, A. S.; ALVAREZ, V. H.** (Eds.) **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v.3, p. 335-400.

LAVY, T. L. Diffusion of three chloro s-triazines in soil. **Weed Science**, Champaign, v. 18, p. 53-56, 1970.

LEE, D. Y.; FARMER, W. J. Dissolved organic matter interactions with nappropanamide and four other nonionic pesticides. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 18, p. 468-474, 1989.

LENNARTZ, B. Variation of herbicide transport parameters within a single field and its relation to water flux and soil properties. **Geoderma**, Amsterdam, v. 91, p. 327-345, 1999.

LERCH, R. N.; THURMAN, E. M.; BLANCHARD, P. E. Contribution of hydroxylated atrazine degradation products to the total atrazine load in Midwestern streams. *Environmental Science and Technology*, New York, v. 32, p. 40-48, 1998.

LERCH, R. N.; THURMAN, E. M.; BLANCHARD, P. E. Hydroxyatrazine in soils and sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Elmsford, v. 18, n. 10, p. 2161-2168, 1999.

LESAN, H. M.; BHANDARI, A. Evaluation of atrazine binding to surface soils. In: *Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research*. Disponível em: <http://www.engg.ksu.edu/HSRC100Proceed/bhandari.pdf>. Acesso em: 15 abr. 2003.

LI, Q.; SNOEYINK, V. L.; MARIÁAS, B. J.; CAMPOS, C. Elucidating competitive adsorption mechanisms of atrazine and NOM using model compounds. *Water Research*, Londres, v. 37, p. 773-784, 2003.

LINDSTROM, F. T.; BOERSMA, L.; GARDINER, H. 2,4-D diffusion in saturated soils: a mathematical theory. *Soil Science*, Baltimore, v. 106, p. 107-113, 1968.

LUTHY, R. G.; AIKEN, G. R.; BRUSSEAU, M. L.; CUNNINGHAM, S. D.; GSCHWEND, P. M.; PIGNATELLO, J. J. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science and Technology*, New York, v. 31, p. 3341-3347, 1997.

LY, Y.; GHODRATI, M. Transport of nitrate in soils as affected by earthworm activities. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 24, p. 432-438, 1995.

LYMAN, W. J.; REEHL, W. F.; ROSENBLATT, D. H. *Handbook of chemical property estimation methods: environmental behavior of organic compounds*. New York: McGraw-Hill, 1982. 752 p.

MACALADY, D. L.; RANVILLE, J. F. The chemistry and geochemistry of natural organic matter. In: MACALADY, D. L. (Ed.) *Perspectives in environmental chemistry*. New York: Oxford University, 1998. cap. 5, p. 94-137.

MANSELL, R. S.; SELIM, P.; KANCHANASUT, P.; DAVIDSON, J. M.; FISKELL, J. G. A. Experimental and simulated transport of phosphorous through sandy soils. **Water Resources Research**, Washington, v. 13, p. 189-194, 1977.

MARTÍNEZ-IÑIGO, M. J.; ALMENDROS, G. Pesticide sorption on soils treated with evergreen oak biomass at different humification stages. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 23, p. 1717-1729, 1992.

MARTIN-NETO, L.; TRAGHETTA, D. G.; VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; SPOSITO, G. On the interaction mechanism of atrazine and hydroxyatrazine with humic substances. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, n. 2, p. 520-525, 2001.

MARTIN-NETO, L.; VIEIRA, E. N.; SPOSITO, G. Mechanisms of atrazine adsorption by humic acid: a spectroscopy study. **Environmental Science and Technology**, New York, v. 28, p. 1867-1873, 1994.

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

MEAKINS, N. C.; BUBB, J. M.; LESTER, J. N. The mobility, partitioning and degradation of atrazine and simazine in the salt marsh environment. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 30, n. 12, p. 812-819, 1995.

MERSIE, W.; SEYBOLD, C. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, deisopropilatrazine and hydroxyatrazine on levy wetland soil. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 44, p. 1925-1929, 1996.

MOORE, A.; SCOTT, A. P.; LOWER, N.; KATSIADAKI, I.; GREENWOOD, L. The effects of 4-nonylphenol and atrazine on Atlantic salmon (*Salmo salar* L) smolts. **Aquaculture**, Amsterdam, v. 222, p. 253-263, 2003.

MOREAU, C. K.; MOUVET, C. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil and aquifer solids. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, p. 416-424, 1997.

MOREAU, C. K.; MOUVET, C. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil components. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, p. 46-53, 1998.

- MUNGER, R.; ISACSON, P.; HU, S. Intrauterine growth retardation in Iowa communities with herbicide: contaminated drinking water supplies. *Environmental Health Perspective*, Cary, v. 105, p. 308-314, 1997.
- NAGAKAWA, L. E.; ANDREA, M. M. Degradação e formação de resíduos não extraíveis ou ligados do herbicida atrazina em solo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 35, n. 8, p. 1509-1515, 2000a.
- NAGAKAWA, L. E.; ANDREA, M. M. Liberação de resíduos não extraíveis ou ligados do herbicida atrazina em solo e sua absorção por plantas. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 35, n. 8, p. 1517-1522, 2000b.
- NAGAKAWA, L. E.; LUCHINI, L. C.; MUSUMECI, M. R.; ANDREA, M. M. Comportamento da atrazina em solos brasileiros em condições de laboratório. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 30, p. 471-476, 1995.
- NAGAKAWA, L. E.; LUCHINI, L. C.; MUSUMECI, M. R.; MATALLO, M. B. Behavior of atrazine in soils of tropical zone: degradation, mobility and uptake of atrazine residues from soils in a crop rotation system (maize/beans). *Journal of Environmental Science Health*, New York, v. 31B, p. 203-224, 1996.
- NATIONS, B. K.; HALLBERG, G. R. Pesticides in Iowa precipitation. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 21, p. 486-492, 1992.
- NKEDI-KIZZA, P.; BIGGAR, J. W.; SELIM, H. M.; GENUCHTEN, M. Th. van; WIERENGA, P. J.; DAVIDSON, J. M.; NIELSEN, D. R. On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated Oxisol. *Water Resources Research*, Washington, v. 20, p. 1123-1130, 1984.
- PARAÍBA, L. C.; CERDEIRA, A. L.; SILVA, E. F. da; MARTINS, J. S.; COUTINHO, H. L. da C. Evaluation of soil temperature effect on herbicide leaching potential into groundwater in Brazilian Cerrado. *Chemosphere*, Elmsford, v. 53, p. 1087-1095, 2003.
- PARAÍBA, L. C.; SPADOTTO, C. A. Soil temperature effect in calculating attenuation and retardation factors. *Chemosphere*, Elmsford, v. 48, p. 905-912, 2002.

PATERSON, K. G.; SCHNOOR, J. L. Fate of alachlor and atrazine in a riparian zone field site. *Water Environment Research*, Alexandria, v. 63, p. 274-283, 1992.

PAYA-PEREZ, A. B.; CORTES, A.; SALA, M. N.; LARSEN, B. Organic matter fractions controlling the sorption of atrazine in sand soil. *Chemosphere*, Elmsford, v. 25, n. 6, p. 887-898, 1992.

PERES, G.; PEREIRA, P. Campo devolve o veneno para a cidade. *Estado de Minas*, Belo Horizonte, 11 mar. 1998. Suplemento Agropecuário, p. 6-7.

PFLEGER, K.; MAURER, H.; WEBER, A. Mass spectral and GC data of drugs, poisons and their metabolites. Parts I and II: mass spectra indexes. Weinheim: Federal Republic of Germany. 1985. 337 p.

PICCOLO, A.; CONTE, P.; SCHEUNERT, I.; PACI, M. Atrazine interactions with soil humic substances of different molecular structure. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 27, p. 1324-1333, 1998.

PIGNATELLO, J. J. The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. *Advances in Agronomy*, San Diego, v. 49, p. 1-73, 2000.

PINTER, A.; TOROK, G.; BORZSONYI, M.; SURJAN, A.; CSIK, M.; KELECSENYI, Z.; KOCSIS, Z. Long-term carcinogenicity bioassay of the herbicide atrazine in F344 rats. *Neoplasma*, Elmsford, v. 37, n. 5, p. 533-544, 1990.

PINTO, G. M. F.; JARDIM, I. C. S. F. Use of solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography for the determination of triazine residues in water: validation of the method. *Journal of Chromatography A*, New York, v. 869, p. 463-469, 2000.

PISTL, J.; KOVALKOVICOVA, N.; HOLOVSKA, V.; LEGATH, J.; MIKULA, I. Determination of the immunotoxic potential of pesticides on functional activity of sheep leukocytes in vitro. *Toxicology*, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em 10 jan. 2004.

PRATA, F. Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina. 2002. 149 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2002.

RAO, P. S. C.; BELLIN, C. A.; BRUSSEAU, M. L. Coupling biodegradation of organic chemicals to sorption and transport in soils and aquifers: Paradigms and paradoxes. In: LIN, D. M. (Ed.) *Sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soil*. Madison: SSSA, 1993. p. 1-26.

RAO, P. S. C.; DAVIDSON, J. M.; JESSUP, R. E.; SELIM, H. M. Evaluation of conceptual models for describing nonequilibrium adsorption-desorption of pesticides during steady-flow in soils. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v. 43, p. 22-28, 1979.

REICHENBERGER, S.; AMELUNG, W.; LAABS, V.; PINTO, A.; TOTSCHKE, K. U.; ZECH, W. Pesticide displacement along preferential flow pathways in a Brazilian Oxisol. *Geoderma*, Amsterdam, v. 110, p. 62-86, 2002.

REIDERER, M. Estimating partitioning and transport of organic chemicals in the foliage/atmosphere system: discussion of a fugacity-based model. *Environmental Science and Technology*, New York, v. 24, p. 829-837, 1990.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B. de; CORREA, G. F. *Pedologia: base para distinção de ambientes*. Viçosa: NEPUT, 1997. 376 p.

RICHARDS, R. P.; BAKER, D. B.; CHRISTENSEN, B. R.; TIERNEY, D. P. Atrazine exposures through drinking water: exposure assessments for Ohio, Illinois, and Iowa. *Environmental Science and Technology*, New York, v. 29, p. 406-412, 1995.

RICHARDS, R. P.; KRAMER, J. W.; BAKER, D. B.; KRIEGER, K. A. Pesticides in rainwater in the northeastern United States. *Nature*, Hampshire, v. 327, p. 129-131, 1987.

RIGITANO, R. L. O.; GOUVEIA, A. V. Contaminação de manancial hídrico com resíduos de pesticidas em Maria da Fé - MG. In: CONGRESSO DE ENTOMOLOGIA, 15., 1995, Caxambu. *Resumos...* Lavras:SEB/UFLA, 1995. p. 485.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. de. *Guia de herbicidas*. 3. ed. Londrina:[s.n.], 1995. 675 p.

RODRIGUES, R. de S. O. *Avaliação do nível de resíduos de atrazine e simazine em água, em áreas de cultivo intensivo de milho no Brasil*. 2001. 63p. Tese (Doutorado em Ciências/Ecologia) - Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

SADEGHI, A. M.; ISENSEE, A. R. Impact of reversing tillage practices on movement and dissipation of atrazine in soil. *Soil Science*, Baltimore, v. 161, p. 390-397, 1996.

SADEGHI, A. M.; ISENSEE, A. R.; SHIRMOHAMMADI, A. Influence of soil texture and tillage on herbicide transport. *Chemosphere*, Elmsford, v. 41, p. 1327-1332, 2000.

SANCHEZ-CAMAZANO, M.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J.; DELGADO-PASCUAL, R. Adsorption and mobility of limuron in soils as influenced by soil properties, organic amendments, and surfactants. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Washington, v. 48, p. 3018-3026, 2000.

SANTOS, A. S. R. Agroambiental: será assim a nova agricultura mundial. *Estado de Minas*, Belo Horizonte, 11 mar. 1998. Suplemento Agropecuário, p. 2.

SAWHNEY, B. L.; SINGH, S. Sorption of atrazine by Al and Ca saturated smectite. *Clays and Clay Minerals*, Clarkson, v. 45, p. 333-338, 1997.

SCHOTTLER, S. P.; EISENREICH, S. J. Mass balance model to quantify atrazine sources, transformation rates, and trends in the Great Lakes. *Environmental Science and Technology*, New York, v. 31, p. 2616-2625, 1997.

SCHWARZENBACH, R. P.; HADERLEIN, S. B.; MULLER, S. R.; ULRICH, M. M. Assessing the dynamic behavior of organic contaminants in natural waters. In: MACALADY, D. L. (Ed). *Perspectives in environmental chemistry*. New York: Oxford University, 1998. cap. 6, p. 138-166.

SCOTT, H. D.; PHILLIPS, R. E. Diffusion of selective herbicides in soil. *Soil Science Society of America Proceeding*, Madison, v. 36, p. 714-719, 1972.

SCOTT, H. D.; PHILLIPS, R. E. Self diffusion coefficients of selected herbicides in water and estimates of their transmission factors in soil. *Soil Science Society of America Proceeding*, Madison, v. 37, p. 965-967, 1973.

SCOTT, H. D.; PHILLIPS, R. E.; PAETZOLD, R. F. Diffusion of herbicides in the adsorbed phase. *Soil Science Society of America Proceeding*, Madison, v. 38, p. 558-562, 1974.

SCOW, K. M. Effect of sorption-desorption and diffusion process on the kinetics of biodegradation of organic chemicals in soil. In: LIN, D.M. (Ed.). **Sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soil.** Madison: SSSA, 1993. p. 73-114.

SCOW, K. M.; HUTSON, J. Effect of diffusion and sorption on the kinetics of biodegradation: theoretical considerations. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 56, p. 119-127, 1992.

SENESI, N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 123-124, p. 63-76, 1992.

SENESI, N.; D'CRAZIO, V.; MIANO, T. M. Adsorption mechanisms of s-triazine and bipyridylum herbicides on humic acids from hop field soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 66, p. 273-283, 1995.

SEOL, Y.; LEE, L. S. Effect of dissolved organic matter in treated effluents on sorption of atrazine and prometryn by soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 64, p. 1976-1983, 2000.

SHELTON, D. R.; DOHERTY, M. A. A model describing pesticide bioavailability and biodegradation in soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 61, p. 1078-1084, 1997.

SHENG, G.; JOHNSTON, C. T.; TEPPEN, B. J.; BOYD, S. A. Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 49, p. 2899-2907, 2001.

SINDAG. Importações de defensivos agrícolas: 2001/2002: banco de dados. Disponível em: <<http://www.sindag.com.br/>>. Acesso em: 21 abr. 2003a.

SINDAG. Importações de defensivos agrícolas: 2002/2003. Disponível em em: <<http://www.sindag.com.br/>>. Acesso em: 23 set. 2003b.

SPALDING, R. F.; SNOW, D. D.; CASSADA, D. A.; BURBACH, M. E. Study of pesticide occurrence in two closely spaced lakes in northeastern Nebraska. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 23, p. 571, 1994.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry.** California: Academic, 1995. 267 p.

SPOSITO, G.; MARTIN-NETO, L.; YANG, A. Atrazine complexation by soil humic acids. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, p. 1203-1209, 1996.

STANGROOM, S. J.; LESTER, J. N.; COLLINS, C. D. Abiotic behaviour of organic micropollutants in soils and the aquatic environment. **Environmental Technology**, London, v. 21, p. 845-863, 2000.

TANURE, E. L. **Projeto Furnas III: Relatório Anual**. Alfenas: UNIFENAS, 2003. 200 p.

TAPPE, W.; GROENEWEG, J.; JANTSCH, B. Diffuse atrazine pollution in German aquifers. **Biodegradation**, Amsterdam, v. 13, p. 3-10, 2002.

THURMAN, E. M.; GOOLSBY, D. A.; MEYER, M. T.; KOLPIN, D. W. Herbicides in surface waters of the Midwestern United States: the effect of spring flush. **Environmental Science and Technology**, New York, v. 25, p. 1794-1796, 1991.

THURMAN, E. M.; GOOLSBY, D. A.; MEYER, M. T.; MILLS, M. S.; PONES, M. L.; KOLPIN, D. W. A reconnaissance study of herbicides and their metabolites in surface water of the Midwestern United States using immunoassay and gas chromatography/mass spectrometry. **Environmental Science and Technology**, New York, v. 26, p. 2240-2447, 1992.

TOMLIN, C. D. S. (Ed.) **The pesticide manual: world compendium**, 11. ed., Surrey: British Crop Protection Council, 1997.

TOPP, E.; TESSIER, L.; GREGORICK, E. G. Dairy manure incorporation stimulates rapid atrazine mineralization in an agricultural soil. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 6, p. 403-409, 1996.

TORRENTS, A.; ANDERSON, B. G.; BILBOULIAN, S.; JOHNSON, W. E.; HAPEMAN, C. J. Atrazine photolysis: mechanistic investigations of direct and nitrate-mediated hydroxy radical processes and the influence of dissolved organic carbon from Chesapeake Bay. **Environmental Science and Technology**, New York, v. 31, p. 1476-1482, 1997.

UBA. **Annual Report of the German Federal Environment Agency**, Berlin, 1998. 189p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Ground water & drinking water. Disponível em <<http://www.epa.gov/safewater/dwh/t-soc/atrazine>>. Acesso em: 14 jul. 2003.

VAZ, C. M. P. Metodologia eletroanalítica para medida de atrazina em água e solução de solos. 1994. 97 p. Tese (Doutorado em Ciências/Energia Nuclear na agricultura) - Universidade de São Paulo, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, 1994.

WAGENET, R. J.; RAO, P. S. C. Modeling pesticide fate in soils. In: CHENG, H. H.; BAILEY, G. W.; GREEN, R. E.; SPENCER, W. F. (Eds.). *Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling*. Madison: SSSA, 1990. 530 p.

WARD, T. M.; WEBER, J. B. Aqueous solubility of alkyl amino-s-triazine as a function of pH and molecular structure. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Washington, v. 16, p. 959-961, 1968.

WEBER, J. B. Adsorption of s-triazines by montmorillonite as a function of pH and molecular structure. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, v. 34, p. 401-404, 1970.

WEBER, J. B. Fate and behaviour of herbicides in soils. *Applied Plant Science*, [s.l.], v. 5, p. 29-41, 1991.

WEBER, J. B.; BEST, J. A.; GONESE, J. U. Bioavailability and bioactivity of sorbed organic chemicals. In: LIN, D. M. (Ed.). *Sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soil*. Madison: SSSA, 1993. p.153-196.

WEBER, J. B.; WILKERSON, G. G.; REINHARDT, C. F. Calculating pesticide sorption coefficients (Kd) using selected soil properties. *Chemosphere*, Elmsford, v. 55, p. 157-166, 2004.

WEED, S. B.; WEBER, J. B. Pesticide-organic matter interactions. In: GUENZL, W. D. (Ed.). *Pesticides in soil and water*. 3. ed. Madison: SSSA, 1986. cap. 3, p. 39-66.

WEHTJE, G.; MIELKE, L. N.; LEAVIT, R. C.; SCHEPERS, J. S. Leaching of atrazine in the root zone of an alluvial soil in Nebraska. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 13, p. 507-513, 1984.

WETZEL, L. T.; LUEMPERT, L. G.; BRECKENRIDGE, C. B.; TISDEL, M. O.; STEVENS, J. T.; THAKUR, A. K.; EXTROM, P. J.; ELDRIDGE, J. C. Chronic effects of atrazine on estrus and mammary tumor formation in female sprague-dawley and fischer 344 rats. **Journal of Toxicological Environmental Health**, London, v. 43, n. 2, p. 169-182, 1994.

WHALEN, M. M.; LOGANATHAN, B. G.; YAMASHITA, N.; SAITO, T. Immunomodulation of human natural killer cell cytotoxic function by triazine and carbamate pesticides. **Chemico-Biological Interactions**, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 10 jan. 2004.

YAMANE, V. K.; GREEN, R. E. Adsorption of ametrine and atrazine on an Oxisol, Montmorillonite, and charcoal relation to pH and solubility effects. **Soil Science Society of America Proceeding**, Madison, v. 36, p. 58-64, 1972.

CAPÍTULO 2

SORÇÃO DA ATRAZINA EM LATOSSOLOS DA REGIÃO DE LAVRAS - MG

RESUMO

AMARAL, Larissa Carvalho Soares. Sorção e mobilidade de atrazina em latossolos da região de Lavras. 2004. 158 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)³ – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2004.

Foi estudada em laboratório, a sorção do herbicida atrazina em duas classes de solos representativos da região de Lavras – MG, um Latossolo Vermelho Distroférico Típico (LVdf) e um Latossolo Amarelo Distroférico Típico (LAd). Verificou-se a influência da incorporação de resíduos orgânicos, do pH, da temperatura, da relação solo-solução e da esterilização do solo na sorção do produto no solo. A técnica usada foi a do equilíbrio em lote, no qual as amostras foram agitadas durante 24 horas e centrifugadas. O sobrenadante foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O modelo utilizado para ajuste dos dados foi o de Freundlich. Como os valores de n diferiram da unidade, foi calculado o coeficiente K_u para unificar as unidades de K_f ($\text{mg}^{1-1/n} \text{kg}^{-1} \text{L}^{1/n}$). As isotermas de adsorção para o solo LVdf apresentaram valores maiores de K_u com a incorporação de resíduo orgânico, o mesmo não acontecendo para o solo LAd. A sorção em todos os solos, em condições naturais, foi menor quando se diminuiu a relação solo-solução. Nas condições estudadas, não foram observadas diferenças nos valores de K_u para o solo nas condições naturais quando esterilizado, quando se elevou o pH e para o experimento realizado a uma temperatura mais elevada (40°C).

³ Comitê orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme (UFLA) - orientador, José Maria de Lima (UFLA), Mário César Guerreiro (UFLA)

ABSTRACT

AMARAL, Larissa Carvalho Soares. Sorption and mobility of atrazine in Brazilian Oxisols. 2004. 158 p. Thesis (D. Sc. in Soil Science and Plant Nutrition) ⁴ - Federal University of Lavras, Lavras, 2004.

This study used batch experiments in order to test the effect of soil sterilization and incorporation of organic residue as well as the variation of pH, soil:solution ratio, and temperature upon sorption of atrazine in samples of two Oxisols, a Typic Distroferric Red Latosol (LVdf) and a Typic Dystrophic Yellow Latosol (LAd). Freundlich isotherms were fitted to the data and a unified sorption coefficient (K_u) was used whenever the value of n in the Freundlich isotherm was different from the unit. Freundlich isotherms revealed small values of K_f (0.3 to 7.6 $\text{mg}^{1-1/n} \text{kg}^{-1} \text{L}^{1/n}$). The values of K_u revealed no significant effect of variation of pH and temperature as well as soil sterilization and an increasing sorption with a decrease in the soil:solution ratio and upon incorporation of organic residue. The small values of K_f suggest a small adsorption capacity of atrazine in these soils and a potential for movement in the liquid phase throughout the soil profile and its loss via runoff.

⁴ Guidance Committee: Luiz Roberto Guimarães Guilherme (Advisor), José Maria de Lima, Mário César Guerreiro

1. INTRODUÇÃO

A adsorção é um processo físico-químico em que uma espécie química, o adsorbato, fixa-se na superfície de outra espécie, o adsorvente. A adsorção pode ser física ou química (Atkins, 1999). A *adsorção física* possui valores de entalpia de aproximadamente 20 kJ mol^{-1} . As interações que possuem energia nesta faixa podem envolver as de van der Waals (Debye, Keeson ou London), ligação de hidrogênio e interação íon-dipolo (Atkins & Jones, 2001). Esta pequena variação de entalpia é insuficiente para romper as ligações químicas, portanto, uma molécula fisicamente adsorvida mantém a sua identidade, embora possa ser deformada pela presença dos campos de força da superfície. Na *adsorção química*, as moléculas unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas, covalente ou iônica, e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato. A entalpia da adsorção química possui valores da ordem de 200 kJ mol^{-1} .

Quando o mecanismo de retenção na superfície é desconhecido, o termo sorção passa a ser usado. Este termo pode envolver adsorção e precipitação (Sparks, 1995).

Quando se aplica um pesticida, este pode ficar retido à superfície dos constituintes do solo, principalmente, às argilas ou à matéria orgânica. Dependendo da energia de ligação envolvida neste processo, a sorção será física, e o pesticida estará sujeito a reações reversíveis.

A caracterização do grau de adsorção-dessorção da atrazina em solos tem sido extensivamente estudada com o uso dos coeficientes de distribuição (K_d) e de Freundlich (K_f), esta última podendo ser substituída pela constante K_u , que unifica as unidades de K_f quando $\frac{1}{n}$ difere da unidade (Chen et al., 1994).

A constante K_u , às vezes, não é suficiente para descrever a adsorção de um pesticida em uma faixa ampla de concentração. Por este motivo, a isoterma

de Freundlich tem sido mais utilizada para descrever este fenômeno (Correia, 2000). A vantagem deste modelo é que ele descreve uma sorção em que os sítios não apresentam homogeneidade e pode ocorrer a formação de várias camadas de soluto no substrato. Uma das maiores desvantagens da equação de Freundlich é que ela não prediz o máximo de adsorção (Sparks, 1995).

A sorção e dessorção das moléculas orgânicas nos solos são controladas pelas propriedades químicas das moléculas e pelas propriedades da superfície do solo. As propriedades dos compostos orgânicos que influenciam a sorção dos mesmos são (McBride, 1994):

- i. grupos funcionais das moléculas;
- ii. acidez ou basicidade das moléculas;
- iii. tamanho e forma molecular;
- iv. polaridade e carga da molécula;
- v. polarizabilidade da molécula.

Estas propriedades determinam a solubilidade em água da molécula e a tendência destas moléculas serem adsorvidas na superfície do solo. A polaridade e a carga são usadas para classificar as moléculas orgânicas.


Ressalta-se que a dessorção é muito maior em argilas que em matéria orgânica (Harris & Warren, 1964 citados por Spark & Swift, 2002). Assim, a sorção da maioria dos herbicidas pela argila não resulta em inativação do produto, uma vez que o mesmo pode voltar à solução do solo.

As s-triazinas podem ser adsorvidas nos minerais de argila quando estão protonadas ou neutras, mostrando dependência do pH da solução (Weber, 1970). Quando o pH está próximo do pKa, estas moléculas são adsorvidas como espécies protonadas. Esta hipótese foi elaborada para explicar a histerese das isotermas de dessorção: moléculas de triazinas carregadas positivamente, raramente seriam dessorvidas da superfície (Fruhstorfer et al., 1993).

As formas neutras das triazinas são adsorvidas, principalmente, por forças físicas nas superfícies dos argilominerais. Devido à presença de grupos funcionais polares nestas moléculas, elas podem ser atraídas para as superfícies por interações de van der Waals ou ligação de hidrogênio (Weber, 1970; Hermosin et al., 1982). Laird (1994) propôs que a atrazina é adsorvida nos microsítios hidrofóbicos e nas superfícies siloxanas das argilas sob condições de pH neutro. Celis et al. (1997) sugeriram este mecanismo como o passo inicial para a adsorção, seguido pela protonação, após o movimento de moléculas neutras de sítios hidrofóbicos para sítios protonados.

Trabalhos de Russel et al. (1968) mostraram a presença de espécies protonadas na superfície da montmorilonita e o mecanismo de adsorção proposto foi a troca de cátion das espécies protonadas. Assim, foi assumido que a superfície catiônica desempenha papel predominante no processo de adsorção. Os resultados obtidos por Herwig et al. (2001), estudando as interações físico-químicas entre a atrazina e argilominerais, indicaram que a atrazina não se complexa na região interlamelar da montmorilonita. Os autores sugeriram que as interações eletrostáticas participam da sorção entre moléculas de atrazina protonadas e montmorilonita, observando que a protonação da atrazina domina na montmorilonita saturada com Fe^{3+} , devido à hidrólise do íon Fe^{3+} , que dissocia o íon complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Os prótons liberados protonam a atrazina, aumentando sua adsorção na montmorilonita. Barriuso et al. (1994) mostraram que a adsorção da atrazina foi, de modo geral, reversível em esmectitas, sugerindo interações de van der Waals ou ligação de hidrogênio entre as moléculas de atrazina e as superfícies das argilas. Estes autores observaram menor reversibilidade no processo de sorção/dessorção e na presença de teores mais altos de matéria orgânica.

Spark & Swift (2002) estudaram o efeito da composição do solo e da matéria orgânica dissolvida na sorção dos pesticidas atrazina, 2,4-D, isoproturon



e paraquat, na presença de altos e baixos teores de carbono orgânico dissolvido, e concluíram que a adsorção da atrazina é dominada pela interação, tanto com a fração orgânica quanto inorgânica do solo, e que a matéria orgânica solúvel afeta apenas a sorção do 2,4-D, diminuindo-a. Os autores sugerem que isso é devido aos efeitos competitivos da matéria orgânica com a sorção do pesticida e não devido à interação do 2,4-D com a fração solúvel da matéria orgânica.

De modo geral, segundo Shea (1989), a matéria orgânica do solo torna-se um fator importante para a adsorção da atrazina em solos com teores maiores que 6%. Quando o teor de matéria orgânica é baixo, as argilas podem contribuir para adsorção física da atrazina (Brown & White, 1969; Laird et al., 1994; Roy & Krapac, 1994).

O objetivo deste trabalho foi estudar a sorção da atrazina em dois latossolos da região de Lavras e avaliar a influência do pH, da incorporação de resíduo orgânico, da temperatura, da relação solo-solução e da esterilização do solo nesta sorção.

2. MATERIAL E MÉTODO

Para realização dos ensaios de sorção, em laboratório, foram utilizadas amostras de Latossolo Amarelo distrófico típico (LAd) e Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf), ambos coletados e caracterizados (Tabela 2.1, 2.2 e 2.3) por Gualberto (2002). Estes solos foram amostrados de: 0 – 5 cm do horizonte A, 5-20 cm do horizonte A e horizonte B (80-100 cm).

TABELA 2.1: Composição granulométrica de Latossolo Amarelo distrófico (LAd) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) da região de Lavras.

Solo	Profundidade Cm	Composição granulométrica		
		Areia	Silte	Argila
		g kg ⁻¹		
LVdf	0 – 5	180	90	730
	5 – 20	140	120	740
	80 – 100	160	150	690
LAd	0 – 5	540	150	310
	5 – 20	540	140	320
	80 – 100	370	160	470

FONTE: Gualberto (2002).

2.1. Preparo das amostras

2.1.1. Influência do pH

Os valores medidos para o pH dos solos se encontravam na faixa de 3,8 a 4,2. Foi feita uma curva de incubação utilizando-se de carbonato de cálcio, para cada amostra do horizonte A, para ambos os solos. Após a análise da curva de incubação, incorporou-se carbonato de cálcio para elevar o pH destes para 5,0 e 6,5. O ensaio de adsorção foi feito com estas amostras e com o solo natural.

TABELA 2.2: Características químicas dos materiais de Latossolo Amarelo distrófico (LAd) e Latossolo Vermelho distrófico (LVdf) da região de Lavras, MG.

Solo	Profundidade	pH		Al ³⁺	H+Al	Ca ²⁺	Mg ²⁺	t	T	K ⁺	V	MO
		cm	H ₂ O	KCl	-----cmol _c dm ⁻³ -----				mg dm ⁻³	%	g kg ⁻¹	
LVdf	0 - 5	3,7	3,8	1,6	11,0	0,6	0,2	2,5	11,9	55	7,9	63
	5 - 20	3,8	3,9	1,0	7,9	0,5	0,2	1,8	8,7	27	8,9	38
	80-100	4,6	4,4	0,1	3,2	0,3	0,1	0,5	3,6	5	11,4	14
LAd	0 - 5	4,1	4,0	1,0	6,3	0,8	0,2	2,1	7,4	42	15,0	33
	5 - 20	3,8	3,9	1,0	6,3	0,5	0,2	1,8	7,1	38	11,3	29
	80-100	4,9	4,8	0,0	1,5	0,2	0,1	0,4	1,9	22	19,4	6

S = soma de bases (Ca²⁺ + Mg²⁺ + K⁺); t = capacidade de troca catiônica efetiva (S + Al³⁺); T = capacidade de troca catiônica a pH = 7 [S + H⁺ + Al³⁺]; V = índice de saturação de bases [(S/T)100]; MO = matéria orgânica (%C x 1,724)

FONTE: Gualberto (2002)

TABELA 2.3: Características mineralógicas e químicas (ataque sulfúrico) dos materiais de Latossolo Amarelo distrófico (LAd) e Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) da camada de 80 – 100 cm.

solo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Caulinita	Gibbsita
	g kg ⁻¹						
LVdf	169	273	285	6,8	0,7	192	206
LAd	197	278	98	11	0,4	182	124

FONTE: Gualberto (2002)

2.1.2. Influência da incorporação de resíduos orgânicos

Utilizaram-se amostras do horizonte A em pH natural, 5,0 e 6,5, às quais incorporaram-se resíduos de folha/caule de milho moído, cedidos por Araújo (2003), cuja análise se encontra na Tabela 2.4, na dose correspondente a 1 e 4 t ha⁻¹. Estes resíduos foram incorporados três meses antes do início do experimento. Os solos foram umedecidos com 30% de seu volume total.

Para os ensaios de sorção, 1 g (\pm 0,1 mg) das amostras preparadas foi transferido para frascos de propileno, em triplicata, ao qual foi adicionado 10 mL de solução de CaCl_2 (0,01 mol L^{-1}) contendo atrazina nas concentrações de 0; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 mg L^{-1} . As amostras foram agitadas

2.2.1. Procedimento padrão

2.2. Ensaios de adsorção: procedimento analítico

minutos.

Para estudar o efeito de microrganismos na sorção de atrazina, amostras dos solos em pH natural foram esterilizadas em autoclave, a 120°C, durante 30

2.1.3. Influência da esterilização

Concentração	
2,17 g kg^{-1}	P
20,5 g kg^{-1}	K
4,99 g kg^{-1}	Ca
3,64 g kg^{-1}	Mg
1,51 g kg^{-1}	S
18,66 mg kg^{-1}	Cu
98,41 mg kg^{-1}	Fe
21,22 mg kg^{-1}	Mn
26,37 mg kg^{-1}	Zn
0,68 mg kg^{-1}	Cd
0 mg kg^{-1}	Pb
21,2 mg kg^{-1}	N

TABELA 2.4: Análise do resíduo de milho incorporado nas amostras de solo, cedidas por Araújo (2003)

durante 24 h e centrifugadas (1500 g^{rpm} por 10 min). O sobrenadante foi filtrado em membrana (0,45 µm), para frasco de vidro, para posterior análise.

Este procedimento foi realizado para as amostras preparadas conforme descrito em 2.1.1, 2.1.2 e 2.1.3.

2.2.2. Influência da relação solo-solução

O procedimento descrito em 2.2.1) foi realizado utilizando amostras dos solos, natural, das camadas de 0 a 5 cm e de 5 a 20 cm, e, adicionalmente à relação de 1 g (± 0,1 mg) de solo : 10 mL de solução foram utilizadas as relações de 1 g (± 0,1 mg) de solo : 2,5 mL de solução e 1 g (± 0,1 mg) de solo: 5 mL de solução contendo atrazina.

2.2.3. Influência da temperatura

Utilizaram-se amostras de solo LVdf na proporção de 1 g (± 0,1 mg) de solo: 10 mL de solução nas mesmas concentrações descritas em 2.2.1). As amostras foram agitadas, em banho Dubdoff, durante 24 h, em temperatura de 25°C e 40°C e centrifugadas. Após a centrifugação, o sobrenadante foi filtrado em membrana (0,45 µm), para posterior análise.

2.3. Isotermas de adsorção

As quantidades adsorvidas foram calculadas pela equação:

$$C_{ads} = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m}$$

no qual:

C_{ads} = quantidade de atrazina sorvida por massa de solo (mg kg⁻¹)

C_i e C_e = concentrações de atrazina inicial e no equilíbrio (mg L⁻¹)

V = volume da solução contendo atrazina (L)

m = massa de solo (kg)

A concentração de atrazina foi medida por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), usando o detector DAD, UV a 222 nm, após separação em coluna de fase reversa C18 (5 μm , 3,0 mm x 25 cm). A fase móvel constituiu-se de metanol: água (80:20). A temperatura de operação da coluna foi de 45°C, com fluxo de fase móvel de 1 mL min⁻¹. Todas as amostras foram analisadas nas mesmas condições, com o volume de injeção de 80 μL . A determinação da concentração de atrazina foi realizada através de uma curva de calibração construída com produto puro (99%) cedido pela Syngenta Proteção de Cultivos Ltda.

Os parâmetros das isotermas de adsorção foram calculados com a fórmula linearizada da equação de Freundlich:

$$C_{ads} = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

$$\log(C_{ads}) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e)$$

na qual:

C_{ads} representa a quantidade ligada à fase sólida (mg kg⁻¹), K_f é a constante de Freundlich, que representa a capacidade de sorção do sólido, e n é uma constante (ambos são parâmetros de ajuste da equação). Além dos parâmetros da isoterma de Freundlich, calculou-se também o coeficiente de distribuição K_d , entre a fase sólida e a solução, para as diferentes concentrações de atrazina, com a seguinte equação:

$$K_d = \frac{C_{ads}}{C_e}$$

A porcentagem de adsorção foi definida como:

$$\%adsorvida = 100 \times \frac{C_i - C_e}{C_i}$$

Quando $\frac{1}{n}$ difere da unidade, a unidade de K_f é $\text{mg}^{1-1/n} \text{kg}^{-1} \text{L}^{1/n}$.

Assim, foi calculado também o coeficiente K_u , que unifica as unidades de K_f (Chen et al., 1994):

$$K_u = \frac{K_f}{C_e^{\frac{n-1}{n}}}$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As isotermas de adsorção de Freundlich apresentaram coeficientes K_f variando de 0,3 a 7,6 $\text{mg}^{1-1/n} \text{kg}^{-1} \text{L}^{1/n}$ e valor de n de 0,71 a 1,10 nas camadas de 0-5 cm e 5-20 cm, dependendo das condições experimentais (Tabela 2.5, 2.6 e 2.7). Como os valores de n diferiram da unidade, foi calculado o coeficiente K_u (Tabela 2.8) e toda a discussão será baseada nesse coeficiente.

As Figuras 2.1 e 2.2 apresentam um exemplo de isoterma, antes e depois da equação linearizada de Freundlich.

TABELA 2.5. Coeficientes de Freundlich (K_f e n) das isotermas de adsorção de atrazina nos solos LAd e LVdf nas camadas de 0 – 5 cm e 5 – 20 cm do horizonte A (Média \pm desvio), nas condições de pH = 5 e pH = 6,5, com e sem adição de resíduo orgânico (R_{ORG})

Tratamento	Solos							
	LAd (0 – 5) cm		LAd (5-20 cm)		LVdf (0 – 5) cm		LVdf (5-20 cm)	
	K_f	n	K_f	n	K_f	n	K_f	n
Solo natural*	3,2 \pm 1,5	1,00	1,6 \pm 1,4	0,91	4,9 \pm 1,3	1,04	2,8 \pm 1,2	1,02
Sem R_{ORG}								
pH = 5	2,8 \pm 1,3	1,06	2,5 \pm 1,3	1,01	4,6 \pm 1,4	0,88	2,6 \pm 1,5	0,96
pH = 6,5	2,8 \pm 1,2	1,04	2,5 \pm 1,4	1,10	5,7 \pm 1,3	1,07	2,5 \pm 1,3	1,08
R_{ORG} 1 t ha⁻¹								
pH = 5	2,0 \pm 1,6	0,94	2,1 \pm 1,4	0,95	5,6 \pm 1,4	0,97	3,0 \pm 1,4	1,08
pH = 6,5	1,4 \pm 1,3	1,00	1,1 \pm 1,2	0,74	5,5 \pm 1,4	1,00	2,5 \pm 1,4	1,03
R_{ORG} 4 t ha⁻¹								
pH = 5	2,4 \pm 1,5	0,93	2,2 \pm 1,4	0,84	6,0 \pm 1,2	0,88	3,6 \pm 1,4	1,07
pH = 6,5	2,0 \pm 1,4	1,01	1,9 \pm 1,3	0,82	7,6 \pm 1,3	1,07	3,8 \pm 1,2	1,07

*LAd (0-5) cm: pH = 4,1; demais condições: pH = 3,8

TABELA 2.6. Coeficientes de Freundlich (K_f e n) das isotermas de adsorção de atrazina nos solos LAd e LVdf nas camadas de 0 – 5 cm e 5 – 20 cm (Média \pm desvio), para solo natural, variando a relação solo-solução.

Relação solo-solução	Solos							
	LAd (0 – 5) cm		LAd (5-20) cm		LVdf (0 – 5) cm		LVdf (5-20) cm	
	K_f	n	K_f	n	K_f	n	K_f	n
1:10	3,2 \pm 1,5	1,00	1,6 \pm 1,4	0,91	4,9 \pm 1,3	1,04	2,8 \pm 1,2	1,02
1:5	2,3 \pm 1,3	0,95	1,2 \pm 1,1	0,71	2,7 \pm 1,4	0,71	1,7 \pm 1,1	0,84
1:2,5	1,3 \pm 1,2	0,92	0,3 \pm 1,4	0,92	1,7 \pm 1,3	0,75	0,6 \pm 0,81	0,92

TABELA 2.7. Coeficientes de Freundlich (K_f e n) e K_u das isotermas de adsorção de atrazina no solo LVdf nas camadas de 0 – 5 cm e 5 – 20 cm (Média \pm desvio), para solo natural, variando a temperatura.

Temperatura	Solos					
	LVdf (0 – 5) cm			LVdf (5-20) cm		
	K_f	n	K_u	K_f	n	K_u
25°C	4,1 \pm 1,6	0,81	4,5 \pm 1,7	3,0 \pm 1,3	0,87	3,1 \pm 0,8
40°C	4,0 \pm 1,5	0,78	4,5 \pm 1,4	2,2 \pm 1,5	0,77	2,7 \pm 1,3

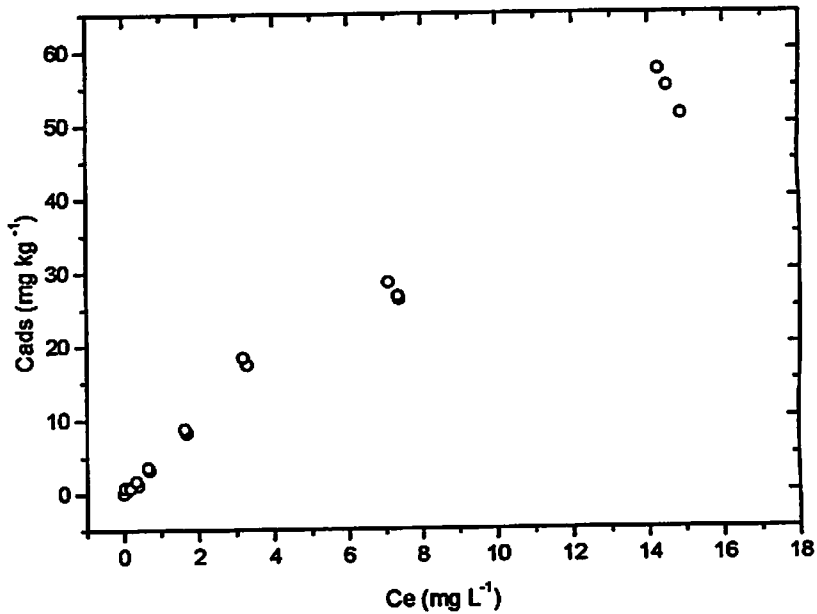


FIGURA 2.1. Isotherma de sorção da atrazina em Latossolo Vermelho distroférrico típico (LVdf), na camada de 0 a 5 cm, em condições naturais. Cads = concentração de atrazina sorvida e Ce = concentração de atrazina em equilíbrio.

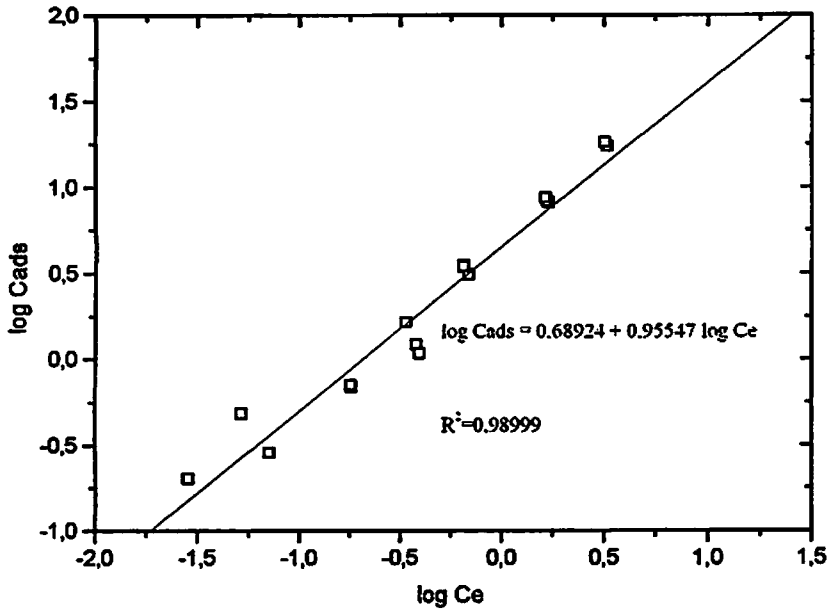


FIGURA 2.2. Isoterma de sorção da atrazina, usando a forma logarítmica da isoterma de Freundlich ($\log C_{ads} = \log K_f + 1/n \log C_e$), em solo LVdf, em condições naturais, na camada de 0 a 5 cm. C_{ads} = concentração de atrazina sorvida e C_e = concentração de atrazina em equilíbrio.

Valores de $n < 1$ são indicativos de adsorção em meio heterogêneo, no qual os sítios mais energéticos são ocupados primeiramente, seguidos pela sorção nos sítios menos energéticos, ou seja, uma maior concentração de sorbato facilita a sorção de outras moléculas (Weber & DiGiano, 1996 citados por Lesan & Bandhari; 2000). A isoterma linear ($n = 1$) podem indicar partição dentro da matéria orgânica amorfa do solo e, neste caso, a constante de Freundlich se torna igual à constante de distribuição K_d , ou seja, a quantidade sorvida é diretamente proporcional à adicionada, sem limite de disponibilidade de sítios. Se $n > 1$, quanto maior a concentração do sorbato, mais difícil se torna a sorção ou o acesso e disponibilidade de sítios para a sorção ou, segundo Chen & Wagenet (1997), pode refletir forte sorção a baixas concentrações.

A menor capacidade de sorção apresentada, de modo geral, no LAd em relação ao LVdf pode ser atribuída a granulometria dos solos (Tabela 2.1) e quantidade de matéria orgânica (Tabela 2.3), uma vez que o LAd possui menor proporção de argila e menor quantidade de matéria orgânica quando comparado ao LVdf. A diferença entre os solos é mais pronunciada na camada de 0 a 5 cm, confirmando a importância da matéria orgânica na sorção da atrazina, uma vez que o teor de argila da camada de 0 a 5 cm não difere muito dos valores de 5 a 20 cm. Esperar-se-ia, baseando-se no teor de argila, que os valores do coeficiente K_u para o solo LVdf na camada de 5 a 20 cm seriam maiores que os valores para o solo LAd na mesma proporção observada na camada de 0 a 5 cm.

TABELA 2.8. Coeficientes Ku das isotermas de adsorção de atrazina nos solos LAd e LVdf nas camadas de 0 – 5 cm e 5 – 20 cm (Média ± desvio), para pH = 5 e pH = 6,5 nos tratamentos sem resíduo orgânico (R_{ORG}) e com resíduo orgânico (1 t ha⁻¹ e 4 t ha⁻¹)

Tratamento	Solos			
	LAd (0 – 5) cm	LAd (5-20) cm)	LVdf (0 – 5) cm	LVdf (5-20) cm)
Solo natural*	3,2	2,6±0,3	4,9±0,4	2,8±0,1
Sem R_{ORG}				
pH = 5	2,8±0,3	2,5	4,7±1,1	2,7±0,2
pH = 6,5	2,8±0,2	2,6±0,6	5,8±0,7	2,5±0,3
R_{ORG} 1 t ha⁻¹				
pH = 5	2,0±0,2	2,2±0,2	5,6±0,3	3,0±0,4
pH = 6,5	1,43	1,4±0,8	5,5	2,5±0,1
R_{ORG} 4 t ha⁻¹				
pH = 5	2,5±0,3	2,4±0,7	6,2±1,3	3,6±0,4
pH = 6,5	2,02±0,04	2,2±0,8	7,7±0,9	3,8±0,5

*LAd (0-5) cm: pH = 4,1; demais condições: pH = 3,8

O solo LVdf na camada de 0-5 cm, para pH natural, apresenta maior valor para o coeficiente Ku, o que é atribuído ao maior teor de matéria orgânica e argila (Tabela 2.8, Figura 2.3). Comparando-se o valor de pH do solo natural (pH = 3,8 a 4,1) com o valor corrigido para pH = 5 e pH = 6,5, não se observa, para ambos os solos, diferenças significativas nos valores do coeficiente Ku. Considerando que o pH a superfície das partículas seja duas unidades abaixo daquele da solução do solo, os valores de pH no solo ao natural se aproximam

do pKa da atrazina (1,68). Mesmo assim, poucas moléculas de atrazina estarão protonadas, explicando os resultados encontrados. O mecanismo provável é via troca de cátions (Laird & Sawhney, 2002).

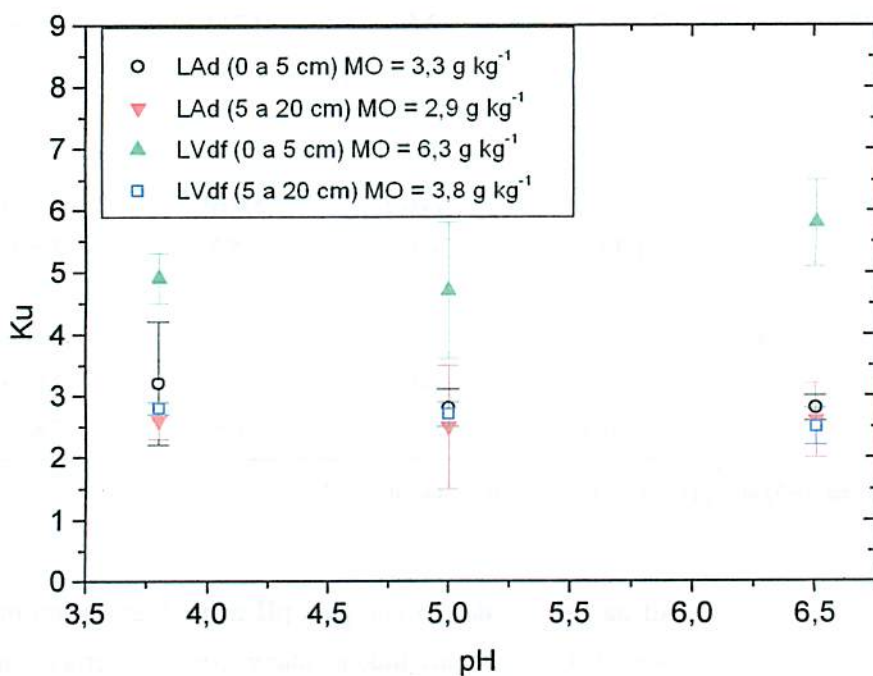


FIGURA 2.3. Variação dos valores de Ku em função de pH para amostras de solos Latossolo Amarelo distrófico típico (LAd) e Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf), nas camadas de 0 a 5 cm e de 5 a 20 cm. MO = matéria orgânica.

Não se observa variação significativa nos valores de K_u para valores de pH 5 e 6,5. Como nestes valores de pH a atrazina se encontra praticamente na forma neutra⁵, poucas moléculas estarão sorvidas, uma vez que a interação principal com a fase inorgânica se dá via ligação de hidrogênio, que competirá com moléculas de água (Laird & Sawhney, 2002). Na matéria orgânica (Figura 2.4 e 2.5), a interação deve ocorrer também por ligação de hidrogênio. Ressalta-se que valores médios de pKa de ácidos carboxílicos estão na faixa de 4-5 (Solomons, 2001).

Comparando a retenção da atrazina, entre a camada de 0 a 5 cm e de 5 a 20 cm, observa-se menor sorção na camada de 5 a 20 cm, sendo que este efeito é maior no solo LVdf. Na camada de 5 a 20 cm, a capacidade de troca catiônica a pH 7 e o teor de matéria orgânica são menores para ambos os solos. Esta diferença é maior para o solo LVdf, o que condiz com os resultados encontrados para valores de K_u .

O mecanismo predominante na adsorção da atrazina é a transferência de próton e a ligação de hidrogênio, segundo Sposito et al. (1996), analisando espectros de infravermelho de complexos atrazina/ácido húmico, a pH < 5. Os estudos de Welhouse & Bleam (1993 a, b) corroboram com esta afirmação uma vez que, ao correlacionar, por métodos semi-empíricos, estrutura e reatividade, estes autores sugeriram que a deslocalização do par de elétrons não ligantes do nitrogênio da cadeia lateral para o anel da triazina cria uma polaridade significativa levando à formação de uma ligação de hidrogênio estável.

⁵ Ao calcular a porcentagem de atrazina protonada em pH = 3, considerando que o pH na superfície das partículas é duas vezes menor que na solução (pH na solução = 5), o resultado indica que menos de 5% da atrazina estará protonada na superfície da partícula.

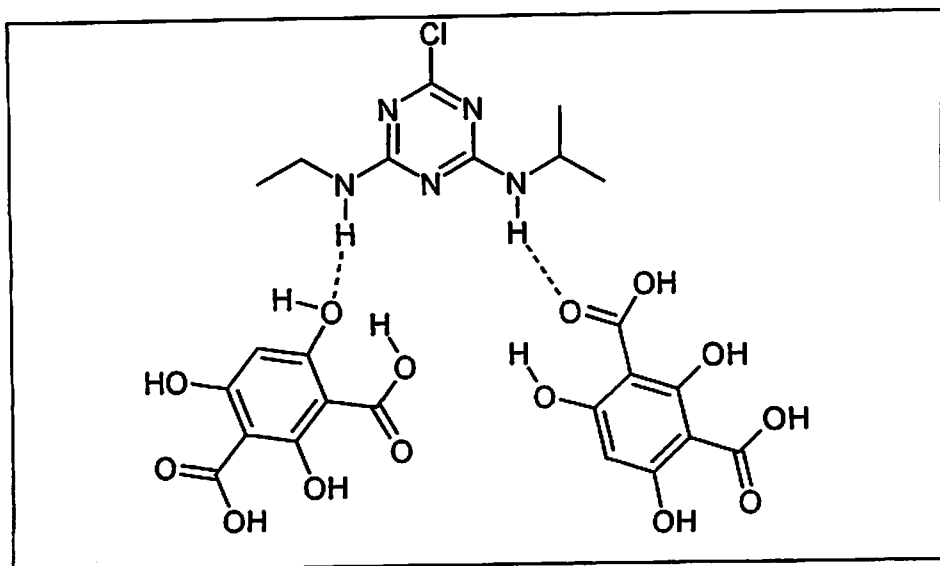


FIGURA 2.4. Modelo de interação entre atrazina e ácido fúlvico, via ligação de hidrogênio. A estrutura do ácido fúlvico foi proposta por Schnitzer (citado por Novotny & Martin-Neto, 1999).

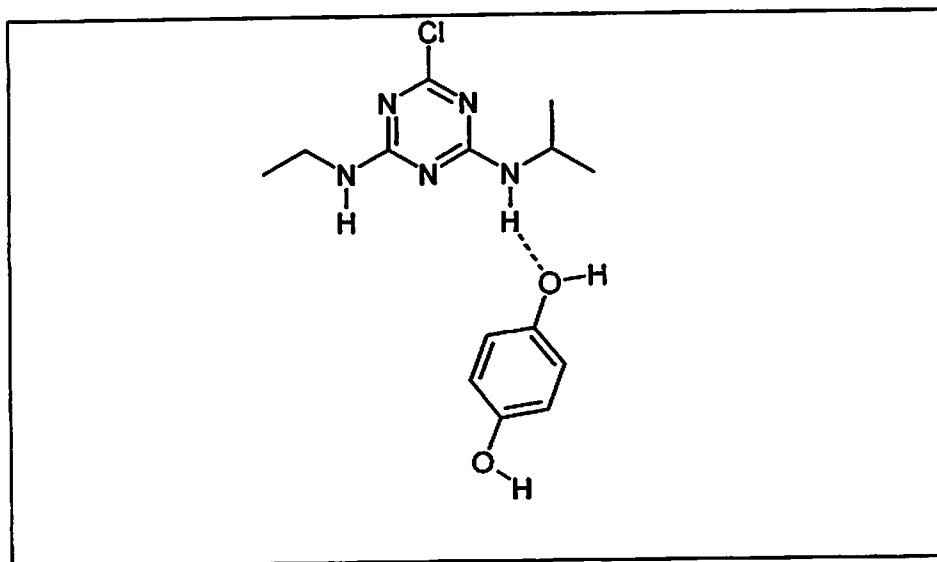


FIGURA 2.5. Modelo de interação entre atrazina e hidroquinona, via ligação de hidrogênio (adaptado de Sposito et al., 1996)

Uma outra explicação, que poderia ser verificada com experimentos de dessorção, seria avaliar qual é a molécula que está sorvida, uma vez que a hidrólise da atrazina é favorecida em meio ácido (Figura 2.6). Esta, uma vez ocorrida, forma-se a 2-hidroxiatrazina. Há relatos de que isso ocorra a $\text{pH} \leq 4$ (Sposito et al., 1996). Esta molécula formada possui grupos que podem se ligar via ligação de hidrogênio e/ou interação eletrostática com a matéria orgânica, apresentando então maior adsorção em pH mais baixo. Além disso, o pKa da hidroxiatrazina é aproximadamente 5,2. Abaixo deste valor de pH, a molécula encontra-se protonada, o que explica uma maior sorção dessa forma da molécula no solo natural, cujo pH varia de 3,8 a 4,1. Armstrong et al. (1967) observaram a formação de hidroxiatrazina em soluções percoladas de solo esterilizado com $\text{pH} = 3,9$ e também verificaram uma redução de dez vezes na cinética de hidrólise quando os tratamentos não continham solo, evidenciando que os mecanismos de sorção são importantes catalisadores do processo de hidrólise. Ressalta-se que Wang et al. (1992) não observaram competição entre a adsorção de atrazina e hidroxiatrazina pelo ácido húmico e sugeriram que a adsorção ocorre em sítios diferentes.

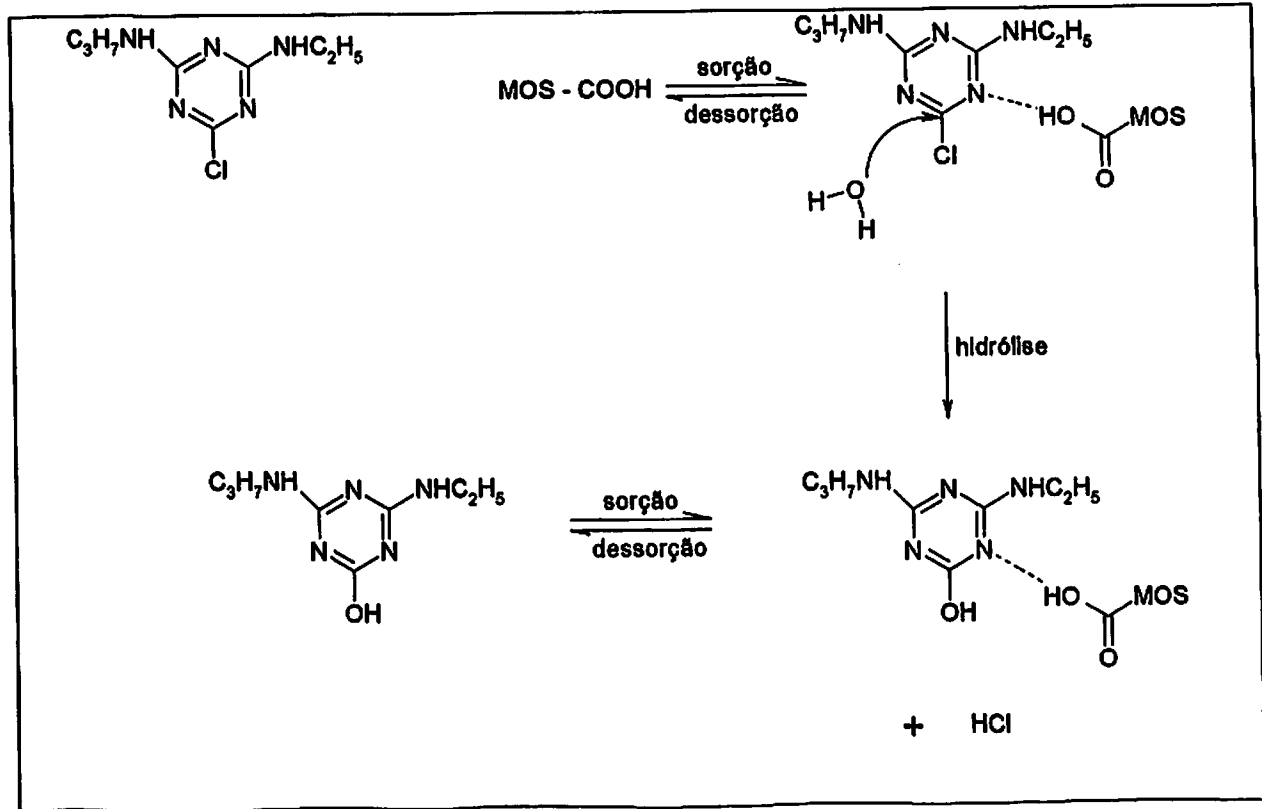


FIGURA 2.6. Reação de hidrólise da atrazina (Armstrong & Konrad, 1974)

As Figuras 2.7. e 2.8 apresentam algumas isothermas de sorção de atrazina com a incorporação de resíduos orgânicos. As figuras apresentam as três repetições.

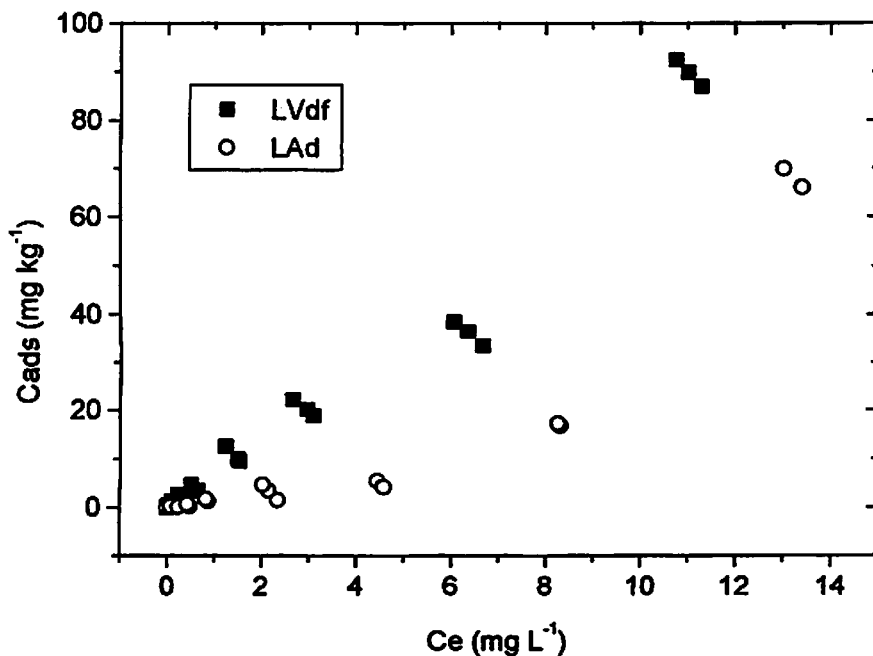


FIGURA 2.7. Isotherma de sorção de atrazina, para amostras de Latossolo Amarelo distrófico típico (LAd) e Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf), na camada de 0 a 5 cm. Condições: pH = 6,5 e incorporação de 4 t ha⁻¹ de resíduo. Cads = concentração de atrazina sorvida e Ce = concentração de atrazina em equilíbrio.

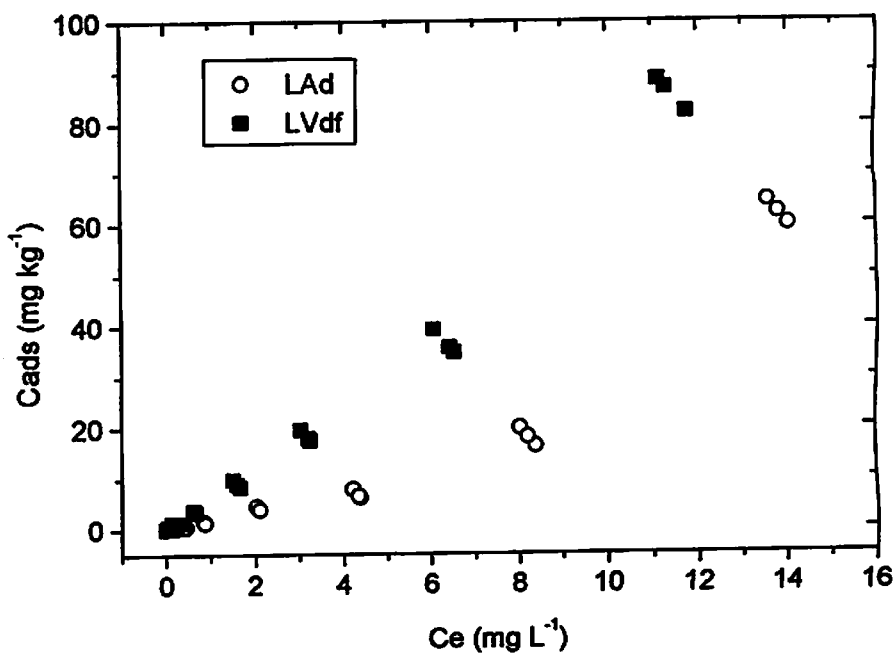


FIGURA 2.8. Isotherma de sorção de atrazina, para amostras de Latossolo Amarelo distrófico típico (LAd) e Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf), na camada de 0 a 5 cm. Condições: pH = 5 e incorporação de 1 t ha⁻¹ de resíduo. Cads = concentração de atrazina sorvida e Ce = concentração de atrazina em equilíbrio.

Comparando a sorção da atrazina na presença de resíduo orgânico adicionado (1 t ha^{-1} e 4 t ha^{-1}), não se observaram diferenças significativas nos valores do coeficiente K_u para ambos os solos, exceto para o solo LVdf, quando se compara, em pH 6,5, o valor de K_u na ausência de resíduo orgânico e com a incorporação de 4 t ha^{-1} deste. A diferença existente entre os valores de K_u ocorre entre os solos, principalmente, quando se compara a sorção na camada de 0 a 5 cm. (Figura 2.9 e 2.10). A diminuição no valor de K_u com a incorporação de resíduos orgânicos pode ser atribuída à formação de depósitos de matéria orgânica nas partículas de argila, tornando a superfície menos disponível (Sparks, 1995).

A maior sorção de atrazina no LVdf a pH 6,5 é atribuída à possível liberação de grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica e à maior quantidade de carga negativa na argila, uma vez que estes solos apresentam valores médios de ponto de carga zero (PCZ) próximos a 4. Nesse caso, a sorção é do tipo íon-dipolo entre os colóides, orgânicos e minerais, e os grupos isopropila e etila da molécula de atrazina, uma vez que por efeito indutivo, estes grupos apresentam carga parcial positiva. Esta carga parcial positiva tem maior magnitude se o nitrogênio da cadeia lateral “doar” seu par de elétrons não ligante para o anel da triazina, conforme proposto por Welhouse & Bleam (1993 a, b). No LAd, este efeito não seria pronunciado, já que o solo possui menos da metade da quantidade de argila que apresenta o LVdf.

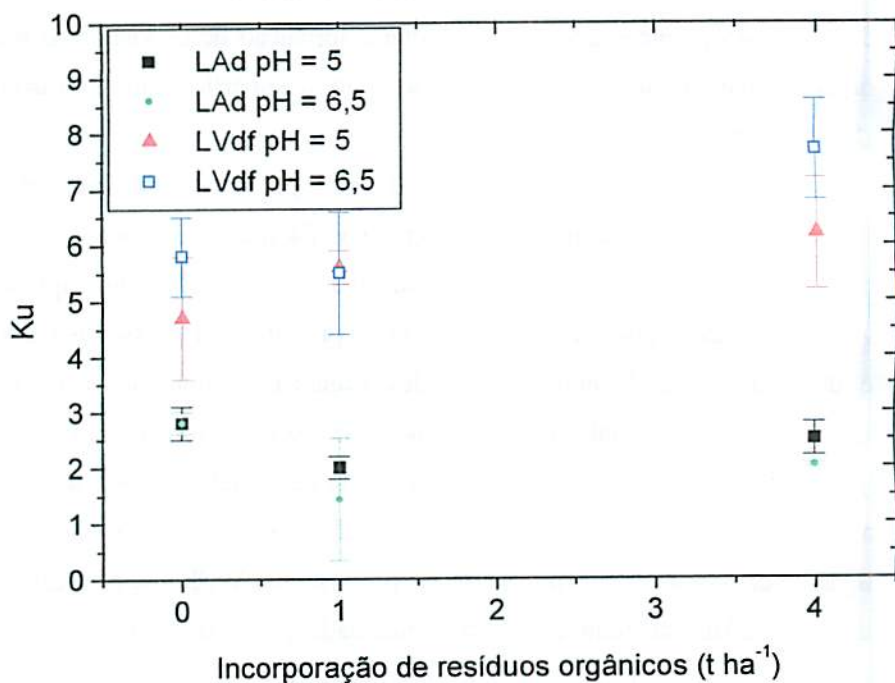


FIGURA 2.9. Variação dos valores de Ku com a incorporação de resíduo orgânico na camada de 0 a 5 cm para as amostras dos solos Latossolo Vermelho distrófico e Latossolo Amarelo distrófico.

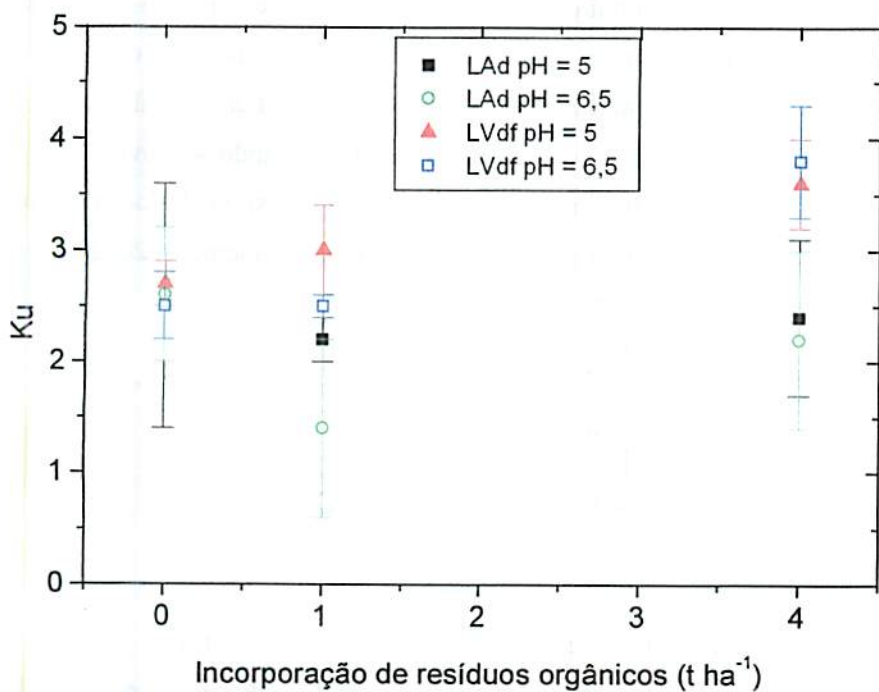
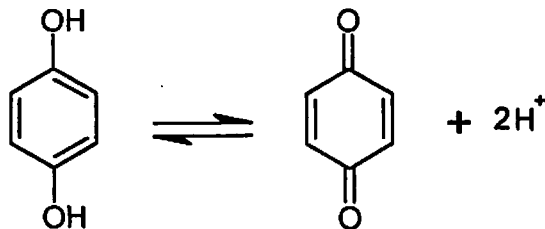


FIGURA 2.10. Variação dos valores de Ku com a incorporação de resíduo orgânico na camada de 5 a 20 cm, nas amostras de solo de LAd e LVdf.

Ainda, em valores mais altos de pH, começa a predominar o mecanismo de transferência de carga entre a matéria orgânica e a atrazina, segundo Senesi et al. (1995). Senesi & Testini (1982) observaram que as substâncias húmicas geralmente mostram uma relação inversa entre seu teor de grupos carboxílicos e de grupos do tipo quinona. Segundo estes autores, a tendência de substâncias húmicas complexarem moléculas orgânicas por mecanismos de transferência de prótons e ligação de hidrogênio é inversamente relacionada aos mecanismos de transferência de elétrons. Os autores não correlacionam isso com pH, embora seja provável que este tenha influência, pelo menos em relação aos grupos do tipo quinona, que se encontram nesta estrutura quando se eleva o pH, porque, com o aumento do pH, o equilíbrio da reação abaixo se desloca no sentido da produção de quinona, segundo a equação química (Solomons, 2001):



Em relação à esterilização do solo, as amostras de solo foram esterilizadas em autoclave, mas não houve diferença no coeficiente K_u . Na Figura 2.11, pode-se observar a isoterma de sorção para o solo LAd em condições naturais e autoclavado. Pode-se dizer que a biodegradação da atrazina foi improvável durante o período de 24 h deste experimento. Isso é consistente com outros trabalhos (Beck & Jones, 1996; Gamble & Khan, 1992).

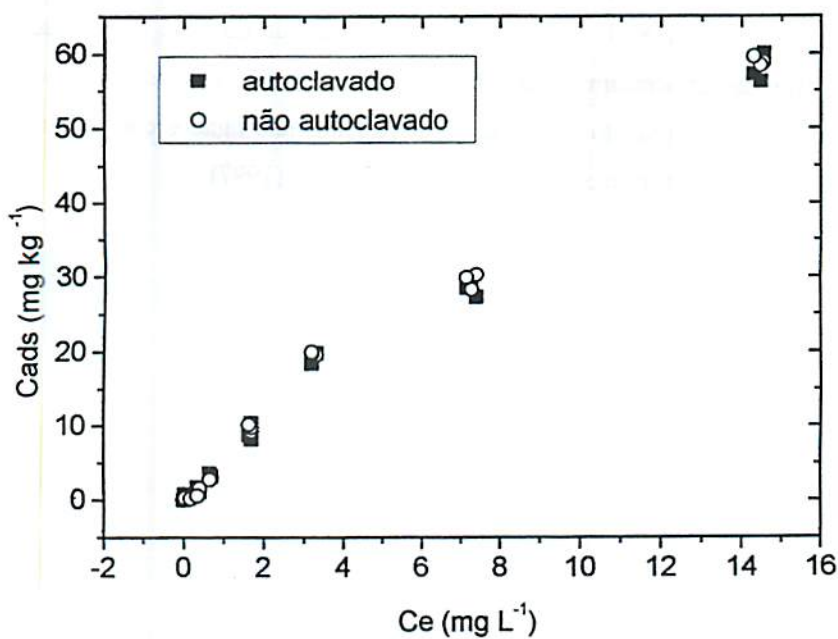


FIGURA 2.11. Isotherma de sorção para amostra de Latossolo Amarelo distrófico típico, na camada de 0 a 5 cm, em condições naturais e autoclavado. Cads = concentração de atrazina sorvida e Ce = concentração de atrazina em equilíbrio.

Variando-se a temperatura durante o experimento, não se observou diferença nos valores de K_u (Tabela 2.7) para o solo LVdf, na camada de 0 a 5 cm, o que pode ser observado nas isotermas de sorção (Figura 2.12). Huang et al. (1984) também não observaram influência da temperatura na sorção de atrazina (0,5 a 4 mg L⁻¹) quando esta variou de 5 para 25°C. Como os valores médios para a entalpia de adsorção de herbicidas em solos são negativos (Paraíba et al., 2003), esperava-se que a sorção da atrazina diminuísse com a elevação da temperatura. Uma explicação para isso não ser observado pode estar relacionada ao aumento na formação de resíduos não ligados com o aumento de temperatura, conforme observado por Andréa et al. (1997).

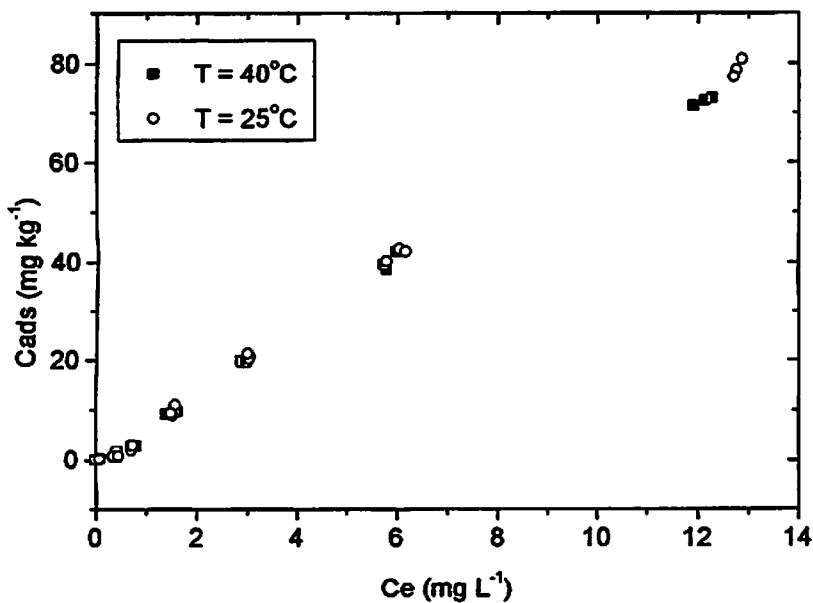


FIGURA 2.12. Isotherma de sorção de atrazina em amostras de Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf), em condições naturais, na camada de 0 a 5 cm, a 25 e 40°C. Cads = concentração de atrazina sorvida e Ce = concentração de atrazina em equilíbrio.

Diminuindo a relação solo:solução, diminuiu o coeficiente K_u (Tabela 2.6), o que não corrobora os estudos de Spark & Swift (2002), que não observaram efeito na adsorção da atrazina quando diminuíram a relação solo:solução de 1:2 para 1:16. Grover & Hance (1970) estudaram o efeito da relação solo:solução na adsorção da atrazina e observaram uma diminuição nos valores do coeficiente K_f . Assim os autores concluíram que a adsorção da atrazina sob condição de campo pode não ser tão alta quanto a estimada no laboratório.

Puri & Keen (1925), citados por Grover & Hance (1970), mostraram que a desintegração dos agregados do solo depende da concentração do solo na água e Weber et al. (1964), também citados por Grover & Hance (1970), mostraram que a capacidade adsorptiva do carbono ativado aumenta 50% quando a partícula está separada. Assim, Grover & Hance (1970) consideram que a causa, para as diferenças na extensão da adsorção, é devida à variação no grau de agregação do solo.

4. CONCLUSÕES

A sorção da atrazina foi influenciada pelo teor de argila e de matéria orgânica no solo. A sorção de atrazina, na presença de resíduos orgânicos adicionados, não apresentou diferenças significativas, com exceção do solo LVdf, com a incorporação de 4 t ha^{-1} de resíduo orgânico, em pH 6,5. O solo LVdf, mais argiloso e apresentando maior quantidade de matéria orgânica, demonstrou maior capacidade de sorção. Neste caso, a camada superficial é muito importante para a retenção do herbicida, uma vez que, em camadas mais profundas, o comportamento foi semelhante para ambos os solos.

Diminuindo a relação solo-solução, diminuiu os valores de K_u . Valores mais altos de K_u , para maior relação solo:solução, podem ser atribuídos à maior desagregação do solo.

Nas condições estudadas, a esterilização do solo, a variação de pH do solo e a elevação da temperatura não apresentaram influência na sorção. Pode-se inferir que a biodegradação foi improvável, durante o tempo do experimento, nos valores de pH trabalhados, já que a molécula se encontra na forma neutra, diminuindo os mecanismos de sorção e que a variação de temperatura foi pequena para alterar a entalpia de adsorção.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREA, M. M.; MATALLO, M. B.; TOMITA, R. Y.; LUCHINI, L. C. Effect of temperature on dissipation of ¹⁴C-atrazine in a Brazilian soil. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.32, p.95-100, 1997.

ARAÚJO, A. R. Calagem e extratos vegetais hidrossolúveis na movimentação de íons em solo Lavras, MG - Universidade Federal de Lavras. Tese (Mestrado em Solos e Nutricao de Plantas), 2003. 85 p.

ARMSTRONG, D.E.; KONRAD, J.G. Nonbiological degradation of pesticides. p.123-131. In: GUENZL, W. D. et al. *Pesticides in soil and water*. Madison, Soil Science Society of America, 1974.

ARMSTRONG, D.E.; CHESTERS, G.; HARRIS, R.F. Atrazine hydrolysis in soils. *Soil Science Society of American Proceeding*, Madison, v.31, p.61-66. 1967.

ATKINS, P.W. *Físico-Química*. Rio de Janeiro: LTC, 1999. 159p.

ATKINS, P.W.; JONES, L. *Princípios de Química – questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre: Bookman, 2001. 914p.

BARRIUSO, F.; LAIRD, D.A.; KOSKINEN, W.C.; DOWDY, R.H. Atrazine desorption from smectites. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.58, p.1632-1368. 1994.

BECK, A. J.; JONES, K. C. The effects of particle size, organic matter content, crop residues and dissolved organic matter on the sorption kinetics of atrazine and isoproturon by clay soil. *Chemosphere*, Elmsford, v.32, n.12, p.2345-2358. 1996.

BROWN, C.B.; WHITE, J.L. Reactions of 12s-triazines with soil clays. *Soil Science Society of American Proceeding*, Madison, v.33, p.863-867. 1969.

CELIS, R.; CORNEJO, J.; HERMOSIN, M.C.; KOSKINEN, W.C. Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.61, p.436-443, 1997.

CHEN, W.; WAGENET, R.J. Description of Atrazine Transport in SOil with Heterogeneous Nonequilibrium sorption. **Soil Science Society of America Journal, Madison, v.61, p.360-371, 1997.**

CHEN, Z.; XING, B.; MCGILL, W.B. A unified sorption variable for environmental applications of the Freundlich equation. **Journal of Environmental Quality, Madison, v.23, p.549-556, 1994.**

CORREIA, F.V. Distribuição e degradação do herbicida atrazina em solo podzólico vermelho-amarelo sob condições de clima tropical úmido. 2000. 83p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

FRUHSTORFER, P.; SCHNEIDER, R.J.; WEIL, L.; NIESSNER, R. Factors influencing the adsorption of atrazine on montmorillonite and kaolinite clays. **The Science of the Total Environment, Amsterdam, v.138, p.317-328, 1993.**

GAMBLE, D. S.; KHAN, S. U. Atrazine in Mineral Soil: chemical species and catalysed hydrolysis. **Canadian Journal of Chemical, Ottawa, v.70, p.1597-1603. 1992.**

GROVER, R.; HANCE, R. J. Effect of ratio of soil to water on adsorption of linuron and atrazine. **Soil Science, Baltimore, v.109, n.2, p.136-138, 1970.**

GUALBERTO, V. Efeito de fosfato na retenção de triadimenol em amostras de solos, 2002. 33p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Lavras, Lavras.

HERMOSIN, M.C.; CORNEJO, J.; WHITE, J.L.; HESS, F.D. Bioavailability of s-triazines adsorbed on montmorillonite. **Journal of Agriculture and Food Chemistry, Washington, v.30, p.728-733, 1982.**

HERWIG, U.; KLUMPP, E.; NARRES, H.D.; SCHWUGER, M.J. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. **Applied Clay Science, Amsterdam, v.18, p.211-222, 2001.**

HUANG, P.M.; GROVER, R.; MCKERCHER, R. B. Components and particle size fractions involved in atrazine adsorption by soils. *Soil Science*, Baltimore, v.138, p.20-24, 1984.

LAIRD, D. A.; SAWHNEY, B. L. Reactions of Pesticides with Soil Minerals. In: DIXON, J. B.; SCHULZE, D. G. *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. Madison, Soil Science Society of America, 2002. 866p.

LAIRD, D.A.; YEN, P.Y.; KOSKINEN, W.C.; STEINHEIMER, T.R.; DOWDY, R.H. Sorption of atrazine on clay components. *Environmental Science and Technology*, New York, v.28, p.1054-1061, 1994.

LESAN, H.M.; BHANDARI, A. Evaluation of Atrazine binding to surface soils. *Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research*. Disponível em: <http://www.engg.ksu.edu/HSRC/00Proceed/bhandari.pdf>. Acesso em 15 abr. 2003.

McBRIDE, M.B. *Environmental Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press, 1994. 406p.

NOVOTNY, E.H.; MARTIN-NETO, L. Propriedades coloidais da matéria orgânica, p.41-68. In: SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. (ed.) *Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo: ecossistemas tropicais e subtropicais*. Porto Alegre: Gênese, 1999. 508p.

PARAÍBA, L. C.; CERDEIRA, A. L.; SILVA, E. F. da; MARTINS, J. S.; COUTINHO, H. L. da C. Evaluation of soil temperature effect on herbicide leaching potential into groundwater in Brazilian Cerrado. *Chemosphere*, Elmsford, v. 53, p.1087-1095, 2003.

ROY, W.R.; KRAPAC, I.G. Adsorption and desorption of atrazine and deethylatrazine by low organic carbon Geologic materials. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.23, p.549-556, 1994.

RUSSEL, J.D.; CRUZ, M.L.; WHITE, J.L. The adsorption of triazines by montmorillonite. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Washington, v.16, p.21-24. 1968.



SENESI, N.; TESTINI, C. Physico-chemical investigations of interaction mechanisms between s-triazines herbicides and soil humic acids. **Geoderma**, Amsterdam, v.28, p.129-146, 1982.

SENESI, N.; D'ORAZIO, V.; MIANO, T.M. Adsorption mechanisms of s-triazine and bipyridylum herbicides on humic acids from hop field soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.66, p.273-283, 1995.

SHEA, P.J. Role of humified organic matter in herbicide adsorption. **Weed Technology**, Oxford, v.3, p. 190-197. 1989.

SOLOMONS, T.W. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 576 p.

SPARK, K. M.; SWIFT, R. S. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. **The Science of the Total Environment**, New York, v.298, p. 147-161, 2002.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. California: Academic Press, 1995. 267p.

SPOSITO, G.; MARTIN-NETO, L.; YANG, A. Atrazine complexation by soil humic acids. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.25, p.1203-1209, 1996.

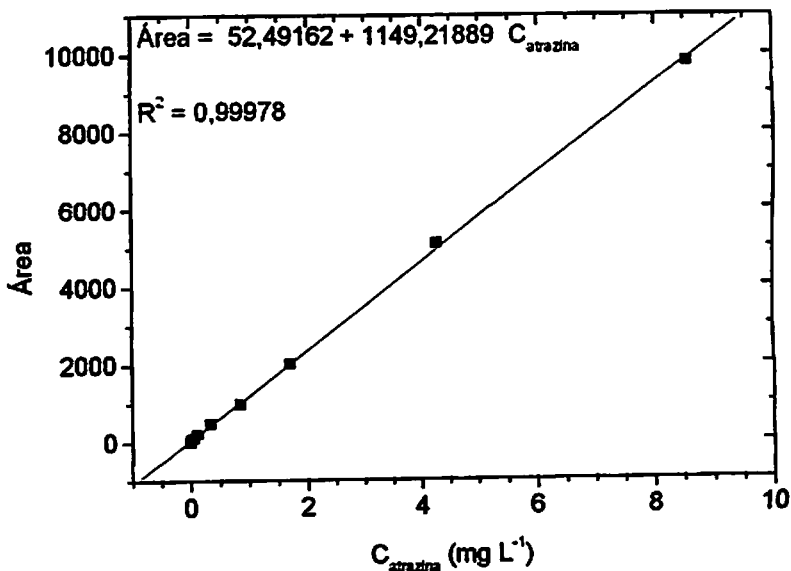
WANG, Z.; GAMBLE, D.S.; LANGFORD, C.H. Interaction of atrazine with Laurentian Soil. **Environmental Science and Technology**, New York, v.26, p.560-565, 1992.

WEBER, J.B. Mechanisms of adsorption of s-triazines by clay colloids and factors affecting plant availability. **Residue Review**, v.33, p.93-129, 1970.

WELHOUSE, G.J.; BLEAM, W.F. Atrazine hydrogen-bonding potentials. **Environmental Science and Technology**, New York, v.27, p.491-500, 1993a.

WELHOUSE, G.J.; BLEAM, W.F. Cooperative hydrogen bonding of atrazine. **Environmental Science and Technology**, New York, v.27, p.500-505, 1993b.

Anexo I.A: Curva analítica



Parâmetro	Valor	Erro	
A	52,49162	29,62268	
B	1149,21889	9,1096	
R	SD	N	P
0,99978	74,56351	9	<0.0001

Anexo II.B: Isotermas de sorção da atrazina

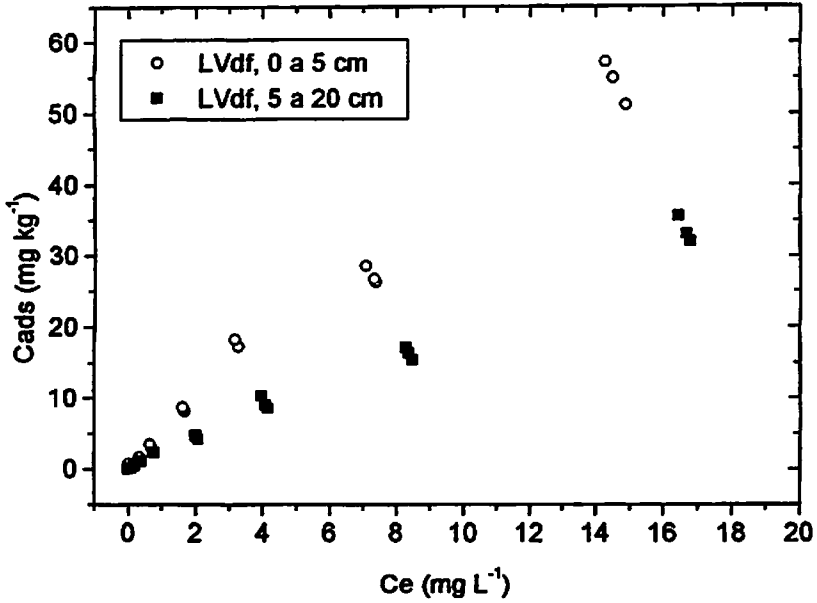


FIGURA 1.B Isoterma de sorção de atrazina em amostras de Latossolo Vermelho distroférrico típico (LVdf), em condições naturais, na camada de 0 a 5 cm e 5 a 20 cm. Cads = concentração de atrazina sorvida e Ce = concentração de atrazina em equilíbrio.

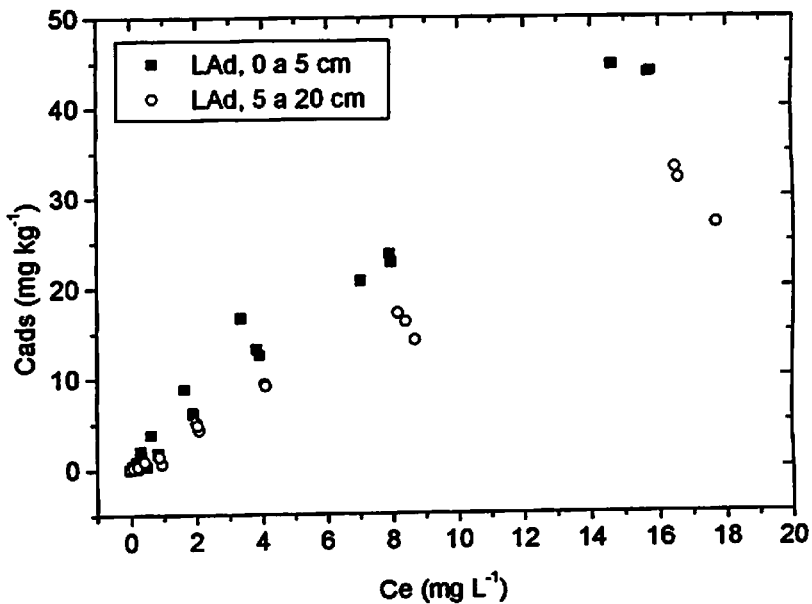


FIGURA 2.B Isotherma de sorção de atrazina em amostras de Latossolo Amarelo distrófico típico (LAd), em condições naturais, na camada de 0 a 5 cm e 5 a 20 cm. Cads = concentração de atrazina sorvida e Ce = concentração de atrazina em equilíbrio.

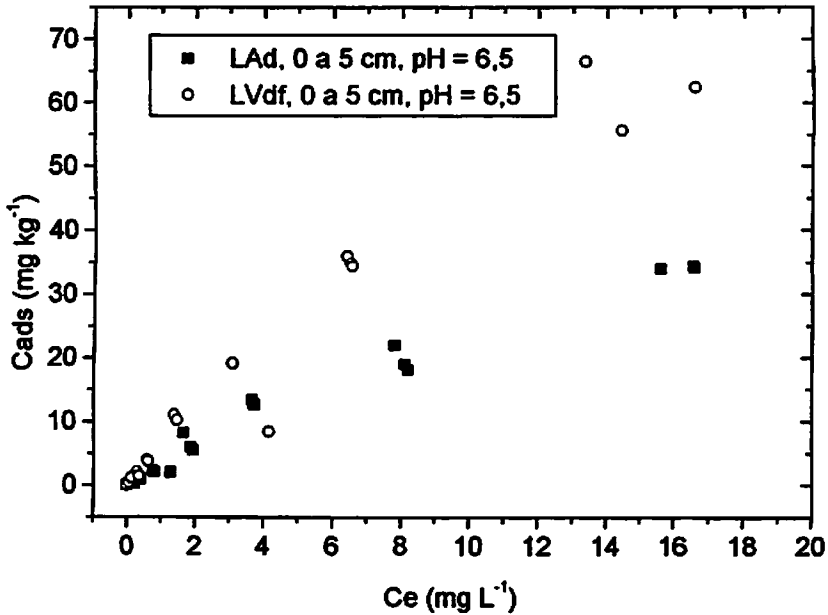


FIGURA 3.B Isotherma de sorção de atrazina em amostras de Latossolo Amarelo distrófico típico (LAd) e Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf), na camada de 0 a 5 cm, pH = 6,5. Cads = concentração de atrazina sorvida e Ce = concentração de atrazina em equilíbrio.

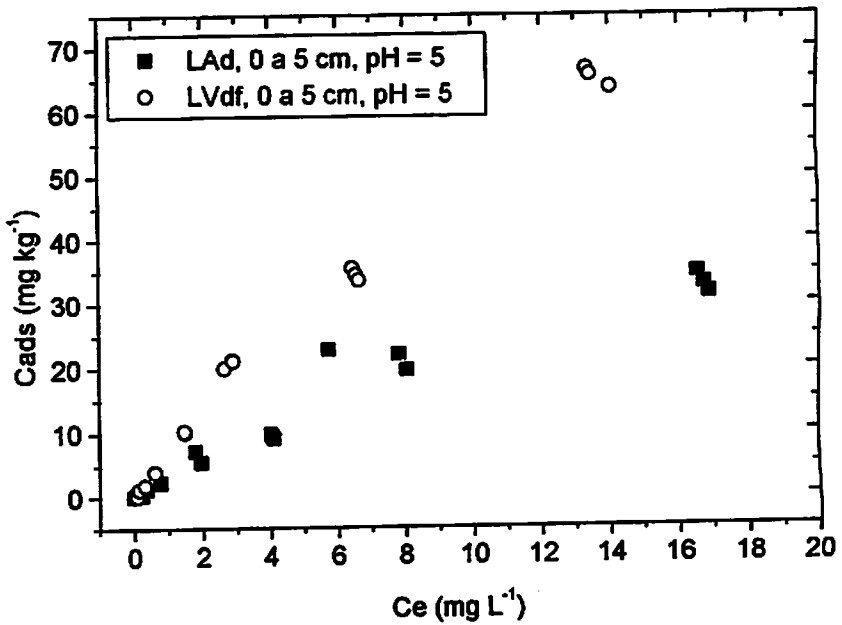


FIGURA 4.B Isotherma de sorção de atrazina em amostras de Latossolo Amarelo distrófico típico (LAd) e Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf), na camada de 0 a 5 cm, pH = 5. Cads = concentração de atrazina sorvida e Ce = concentração de atrazina em equilíbrio.

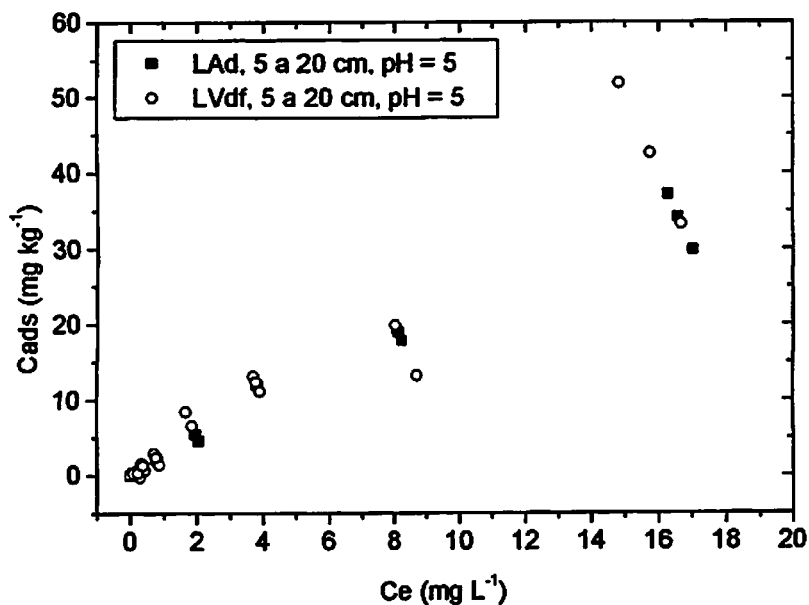


FIGURA 5.B Isotherma de sorção de atrazina em amostras de Latossolo Amarelo distrófico típico (LAd) e Latossolo Vermelho distroférrico típico (LVdf), na camada de 5 a 20 cm, pH = 5. Cads = concentração de atrazina sorvida e Ce = concentração de atrazina em equilíbrio.

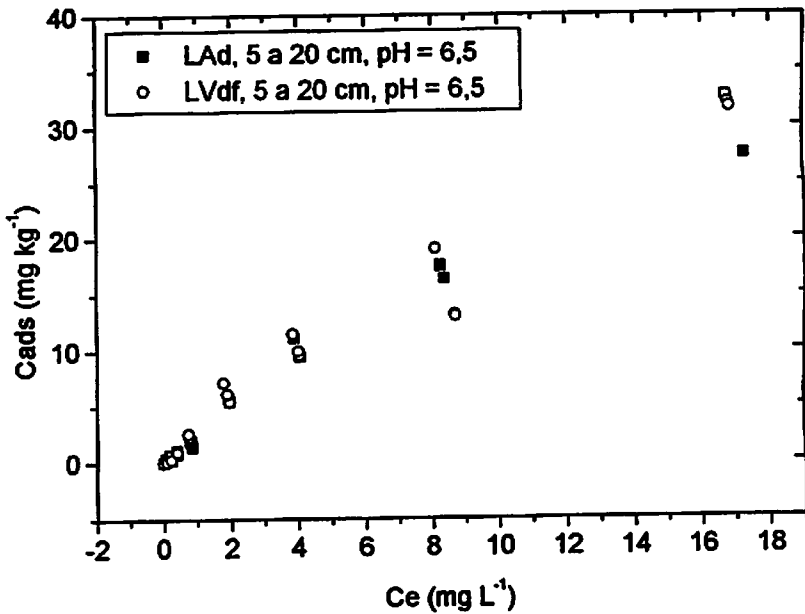


FIGURA 6.B Isoterma de sorção de atrazina em amostras de Latossolo Amarelo distrófico típico (LAd) e Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf), na camada de 5 a 20 cm, pH = 6,5. C_{ads} = concentração de atrazina sorvida e C_e = concentração de atrazina em equilíbrio.

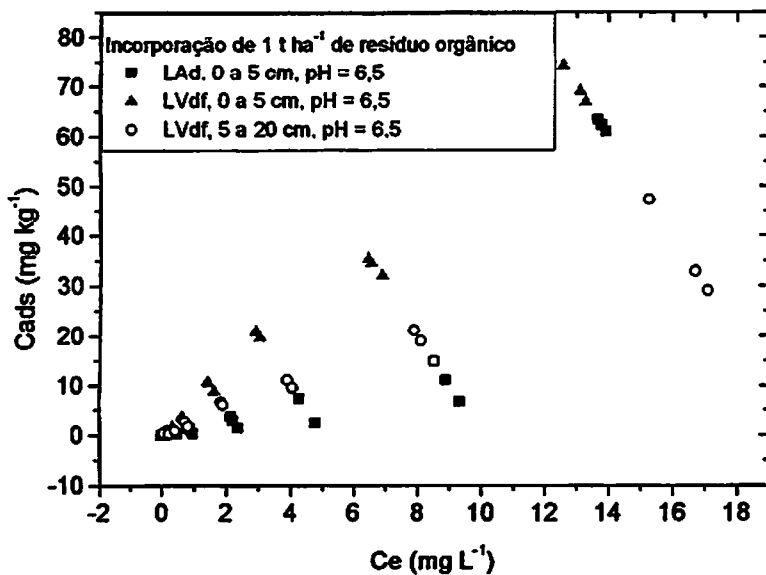


FIGURA 7.B Isotherma de sorção de atrazina em amostras de Latossolo Amarelo distrófico típico (LAd) na camada de 0 a 5 cm e Latossolo Vermelho distrófico típico (LVdf), camadas de 0 a 5 cm e de 5 a 20 cm. Condições: pH = 6,5 e incorporação de 1 t ha⁻¹ de residuo orgânico. Cads = concentração de atrazina sorvida e Ce = concentração de atrazina em equilíbrio.

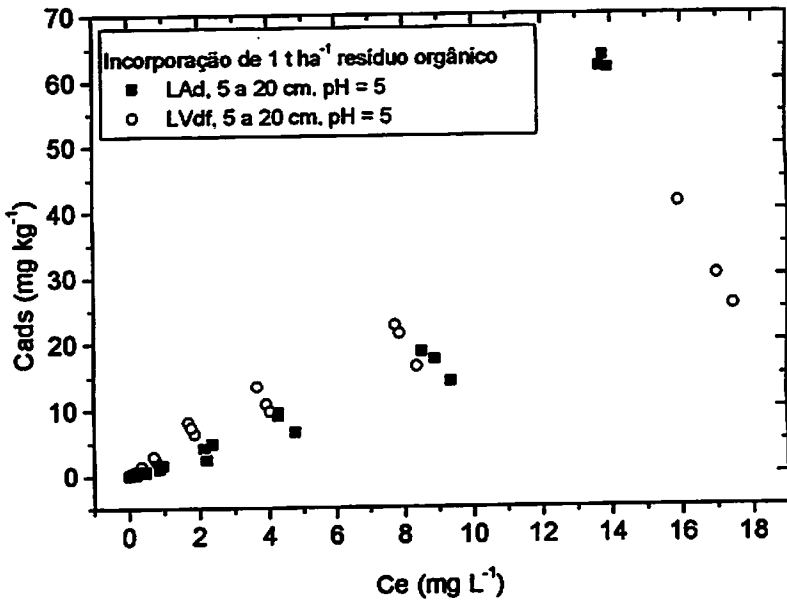


FIGURA 8.B Isoterma de sorção de atrazina em amostras de Latossolo Amarelo distrófico típico (LAd) e Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf), camada de 5 a 20 cm. Condições: pH = 5 e incorporação de 1 t ha⁻¹ de resíduo orgânico. Cads = concentração de atrazina sorvida e Ce = concentração de atrazina em equilíbrio.

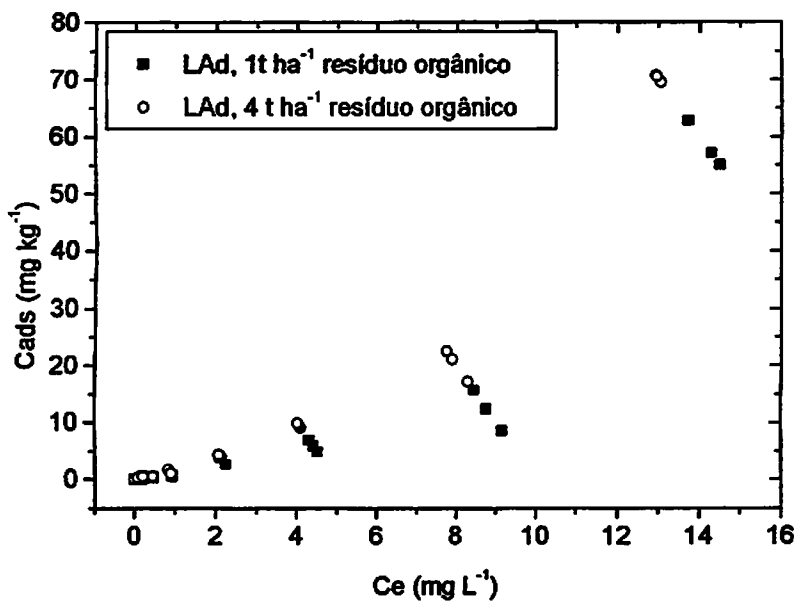


FIGURA 9.B Isotherma de sorção de atrazina em amostras de Latossolo Amarelo distrófico típico (LAd), camada de 5 a 20 cm, pH = 6,5, com incorporação de 1 e 4 t ha⁻¹ de resíduo orgânico. Cads = concentração de atrazina sorvida e Ce = concentração de atrazina em equilíbrio.

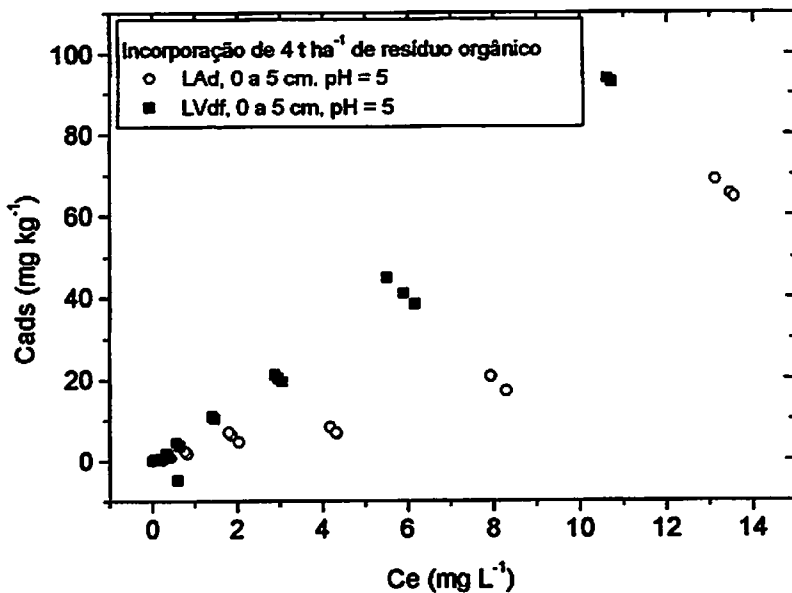


FIGURA 10.B Isotherma de sorção de atrazina em amostras de Latossolo Amarelo distrófico típico (LAd) e Latossolo Vermelho distroférrico típico (LVdf), camada de 0 a 5 cm. Condições: pH = 5 e incorporação de 4 t ha⁻¹ de resíduo orgânico. Cads = concentração de atrazina sorvida e Ce = concentração de atrazina em equilíbrio.

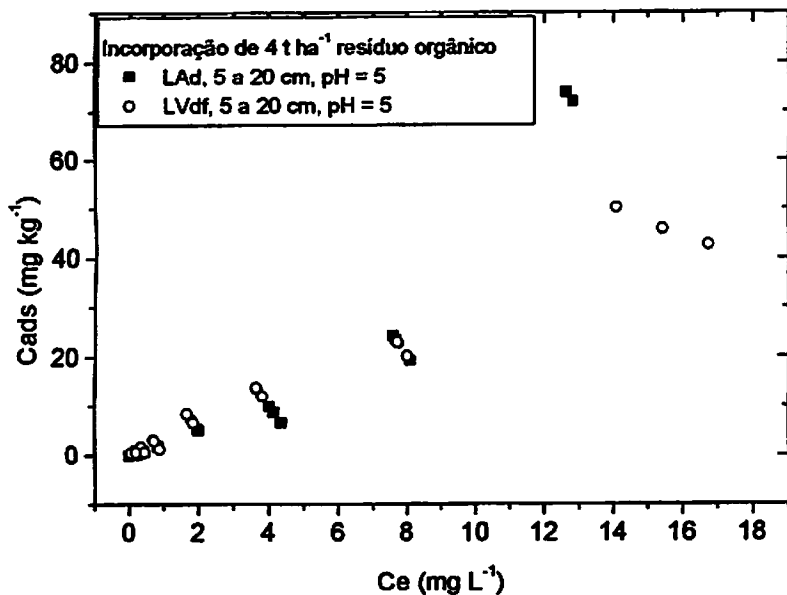


FIGURA 11.B Isoterma de sorção de atrazina em amostras de Latossolo Amarelo distrófico típico (LAd) e Latossolo Vermelho distroférico típico (LVdf), camada de 5 a 20 cm. Condições: pH = 5 e incorporação de 4 t ha⁻¹ de resíduo orgânico. Cads = concentração de atrazina sorvida e Ce = concentração de atrazina em equilíbrio.

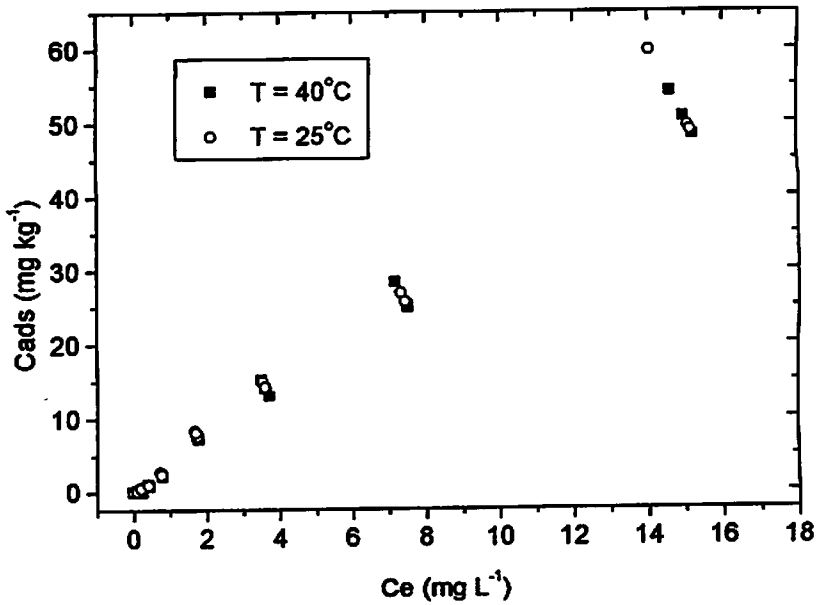


FIGURA 12.B Isotherma de sorção de atrazina em amostras de Latossolo Vermelho distroférrico típico (LVdf), em condições naturais, na camada de 5 a 20 cm, a 25 e 40°C. Cads = concentração de atrazina sorvida e Ce = concentração de atrazina em equilíbrio.

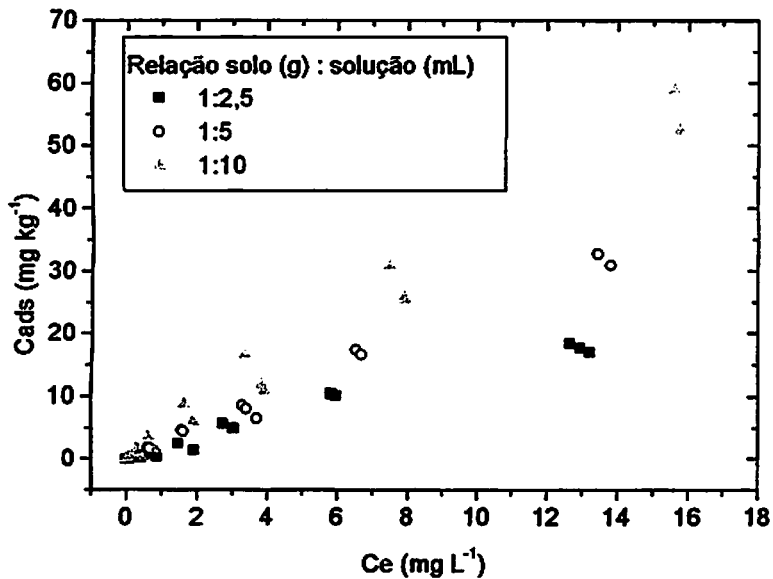
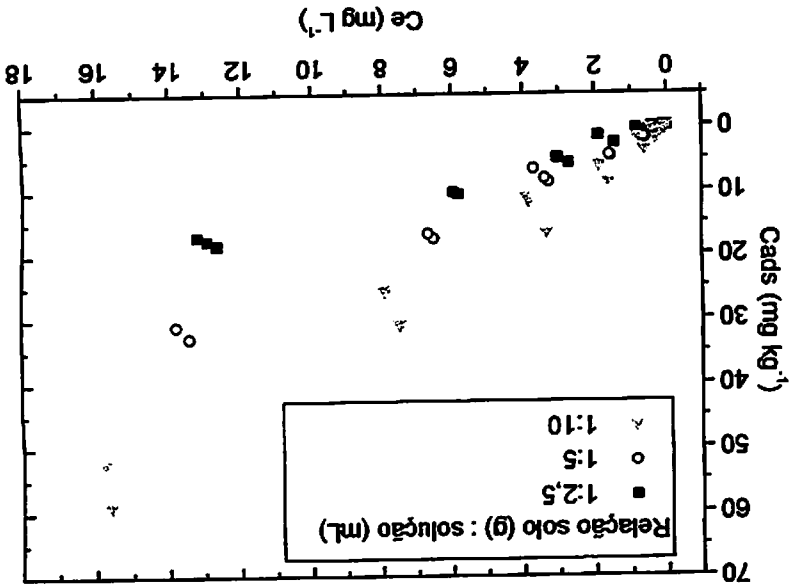


FIGURA 13.B Isotherma de sorção de atrazina em amostras de Latossolo Amarelo distrófico típico (LAd), camada de 0 a 5 cm, em condições naturais, variando-se a relação solo:solução. Cads = concentração de atrazina sorvida e Ce = concentração de atrazina em equilíbrio.

FIGURA 14.B Isoterma de sorção de atrazina em amostras de Latossolo Vermelho distroférrico típico (LVdf), camada de 0 a 5 cm, em condições naturais, variando-se a relação solo:solução. Cads = concentração de atrazina sorvida e Ce = concentração de atrazina em equilíbrio.



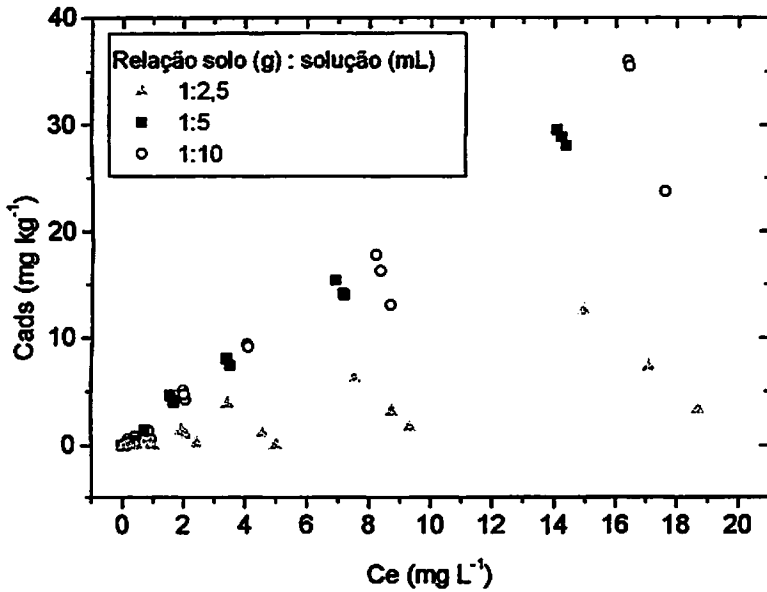


FIGURA 15.B Isotherma de sorção de atrazina em amostras de Latossolo Amarelo distrófico típico (LAd), camada de 5 a 20 cm, em condições naturais, variando-se a relação solo:solução. Cads = concentração de atrazina sorvida e Ce = concentração de atrazina em equilíbrio.

Anexo III.C: Parâmetros da regressão linear da isoterma de sorção da atrazina usando a forma logarítmica de Freundlich

Equação: $Y = A + B * X$,
onde

$$Y = \log C_{ads}$$

$$X = \log C_e$$

$$A = \text{Log } K_f$$

$$B = 1/n$$

1. Solo Latossolo Vermelho distroférico, camada de 0 a 5 cm

1.1. Amostras de solo em condições naturais

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,68924	0,02245	
B	0,95547	0,02879	
R	SD	N	P
0,98999	0,10995	24	<0.0001

1.2. Sem adição de resíduo orgânico, pH = 5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,65861	0,03516	
B	1,13583	0,0489	
R	SD	N	P
0,98021	0,17226	24	<0.0001

1.3. Sem adição de resíduo orgânico, pH = 6,5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,75644	0,02255	
B	0,93147	0,02933	
R	SD	N	P
0,98927	0,11046	24	<0.0001

1.4. Com adição de 1 t ha⁻¹ de residuo orgânico, pH = 5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,75059	0,02875	
B	1,02898	0,03859	
R	SD	N	P
0,98488	0,14082	24	<0.0001

1.5. Com adição de 1 t ha⁻¹ de residuo orgânico, pH = 6,5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,7362	0,02756	
B	0,99902	0,0366	
R	SD	N	P
0,98555	0,13501	24	<0.0001

1.6. Com adição de 4 t ha⁻¹ de residuo orgânico, pH = 5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,77687	0,02374	
B	1,1313	0,03438	
R	SD	N	P
0,99044	0,11373	23	<0.0001

1.7. Com adição de 4 t ha⁻¹ de residuo orgânico, pH = 6,5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,88207	0,02316	
B	0,93007	0,02988	
R	SD	N	P
0,98884	0,11307	24	<0.0001

2. Solo Latossolo Vermelho distroférico, camada de 5 a 25 cm

2.1. Amostras de solo em condições naturais

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,44701	0,02072	
B	0,97769	0,02723	
R	SD	N	P
0,99158	0,10073	24	<0.0001

2.2. Sem adição de resíduo orgânico, pH = 5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,41612	0,04385	
B	1,03996	0,05948	
R	SD	N	P
0,97179	0,19311	20	<0.0001

2.3. Sem adição de resíduo orgânico, pH = 6,5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,39788	0,02124	
B	0,92401	0,02737	
R	SD	N	P
0,99091	0,10081	23	<0.0001

2.4. Com adição de 1 t ha⁻¹ de resíduo orgânico, pH = 5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,475	0,03248	
B	0,91957	0,04225	
R	SD	N	P
0,97756	0,15846	24	<0.0001

2.5. Com adição de 1 t ha⁻¹ de residuo orgânico, pH = 6,5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,39208	0,02861	
B	0,97467	0,03736	
R	SD	N	P
0,98422	0,13927	24	<0.0001

2.6. Com adição de 4 t ha⁻¹ de residuo orgânico, pH = 5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,55976	0,03037	
B	0,93203	0,0398	
R	SD	N	P
0,98052	0,14843	24	<0.0001

2.7. Com adição de 4 t ha⁻¹ de residuo orgânico, pH = 6,5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,57817	0,01473	
B	0,93055	0,01819	
R	SD	N	P
0,99325	0,07208	24	<0.0001

3. Solo Latossolo Amarelo distrófico, camada de 0 a 5 cm

3.1. Amostras de solo em condições naturais

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,50574	0,03731	
B	1,00281	0,04958	
R	SD	N	P
0,97415	0,18216	24	<0.0001

3.2. Sem adição de resíduo orgânico, pH = 5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,44975	0,0224	
B	0,94195	0,02942	
R	SD	N	P
0,98944	0,1092	24	<0.0001

3.3. Sem adição de resíduo orgânico, pH = 6,5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,45635	0,02053	
B	0,96659	0,02621	
R	SD	N	P
0,99237	0,09796	23	<0.0001

3.4. Com adição de 1 t ha⁻¹ de resíduo orgânico, pH = 5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,3008	0,0449	
B	1,06567	0,05993	
R	SD	N	P
0,96693	0,21801	24	<0.0001

3.5. Com adição de 1 t ha⁻¹ de resíduo orgânico, pH = 6,5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,15536	0,02348	
B	0,9982	0,03117	
R	SD	N	P
0,98944	0,11348	24	<0.0001

3.6. Com adição de 4 t ha⁻¹ de resíduo orgânico, pH = 5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,38032	0,03766	
B	1,07775	0,05083	
R	SD	N	P
0,9764	0,18318	24	<0.0001

3.7. Com adição de 4 t ha⁻¹ de resíduo orgânico, pH = 6,5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,30717	0,03014	
B	0,98798	0,03974	
R	SD	N	P
0,98267	0,14622	24	<0.0001

4. Solo Latossolo Amarelo distrófico, camada de 5 a 25 cm

4.1. Amostras de solo em condições naturais

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,19925	0,03187	
B	1,10476	0,04239	
R	SD	N	P
0,98419	0,15421	24	<0.0001

4.2. Sem adição de resíduo orgânico, pH = 5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,39248	0,0235	
B	0,98411	0,0311	
R	SD	N	P
0,98919	0,11427	24	<0.0001

4.3. Sem adição de resíduo orgânico, pH = 6,5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,40277	0,02966	
B	0,88054	0,03951	
R	SD	N	P
0,97951	0,14207	23	<0.0001

4.4. Com adição de 1 t ha⁻¹ de resíduo orgânico, pH = 5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,32732	0,03178	
B	1,0572	0,04251	
R	SD	N	P
0,98268	0,15433	24	<0.0001

4.5. Com adição de 1 t ha⁻¹ de resíduo orgânico, pH = 6,5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,0394	0,01526	
B	1,35942	0,02079	
R	SD	N	P
0,99744	0,07365	24	<0.0001

4.6. Com adição de 4 t ha⁻¹ de resíduo orgânico, pH = 5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,33802	0,03266	
B	1,18831	0,04515	
R	SD	N	P
0,98449	0,15865	24	<0.0001

4.7. Com adição de 4 t ha⁻¹ de resíduo orgânico, pH = 6,5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,28458	0,02678	
B	1,21906	0,03659	
R	SD	N	P
0,99023	0,13004	24	<0.0001

5. Solo Latossolo Amarelo distrófico, em condições naturais, camada 0 a 5 cm:

5.1. Relação solo:solução 1:5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,35515	0,02476	
B	1,05626	0,03479	
R	SD	N	P
0,98933	0,11597	22	<0.0001

5.2. relação solo: solução 1:2,5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,12677	0,02107	
B	1,08192	0,0302	
R	SD	N	P
0,99192	0,10069	23	<0.0001

6. Solo Latossolo Amarelo distrófico, condições naturais, camada 5 a 25 cm

6.1. relação solo:solução 1:5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,09254	0,04521	
B	1,40276	0,06349	
R	SD	N	P
0,9782	0,22032	24	<0.0001

6.2. Relação solo: solução 1:2,5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	-0,48052	0,03534	
B	1,07921	0,04845	
R	SD	N	P
0,98138	0,15189	21	<0.0001

7. Solo Latossolo Vermelho distroférico, em condições naturais, camada 0 a 5 cm:

7.1. relação solo:solução 1:5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,4232	0,034	
B	1,39888	0,04974	
R	SD	N	P
0,98759	0,15918	22	<0.0001

7.2. relação solo: solução 1:2,5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,2543	0,02452	
B	1,3523	0,03698	
R	SD	N	P
0,99188	0,1198	24	<0.0001

8. Solo Latossolo Vermelho distroférico, em condições naturais, camada de 5 a 25 cm

8.1. relação solo:solução 1:5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,23916	0,03504	
B	1,19751	0,04896	
R	SD	N	P
0,98449	0,15761	21	<0.0001

8.2. Relação solo: solução 1:2,5

Parâmetro	Valor	Erro	
A	-0,25015	0,02779	
B	1,03469	0,03717	
R	SD	N	P
0,98734	0,12773	22	<0.0001

9. Latossolo Vermelho distroférico, condições naturais, camada de 0 a 5 cm:

9.1. temperatura controlada, T = 25°C

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,61125	0,03903	
B	1,22746	0,05531	
R	SD	N	P
0,97838	0,1911	24	<0.0001

9.2. temperatura controlada, T = 40°C

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,60125	0,0342	
B	1,27675	0,05061	
R	SD	N	P
0,98315	0,16726	24	<0.0001

10. Latossolo Vermelho distroférico, condições naturais, camada de 5 a 25 cm:

10.1. temperatura controlada, T = 25°C

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,4716	0,02341	
B	1,14865	0,03202	
R	SD	N	P
0,99156	0,11417	24	<0.0001

10.2. temperatura controlada, T = 40°C

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0,34678	0,0365	
B	1,29898	0,05068	
R	SD	N	P
0,98367	0,17761	24	<0.0001

Anexo IV.D

TABELA 1.D: Valores do coeficiente Kd em diferentes concentrações do herbicida na camada de 0 a 5 cm.

C (mg L ⁻¹)	Solo natural		R _{ORG} = 4 t ha ⁻¹
	pH = 3,8	pH = 6,5	pH = 6,5
LAd			
1	3,3	2,7	1,9
2,5	3,9	3,7	1,5
10	3,2	2,5	2,1
20	3,4	2,3	5,1
LVdf			
1	5,1	6,3	6,5
2,5	5,1	7,5	7,7
10	4,0	5,4	6,0
20	3,7	3,6	7,7

Tabela 2.D. Valores da porcentagem de atrazina adsorvida em diferentes concentrações do herbicida na camada de 0 a 5 cm

C (mg L ⁻¹)	Solo natural		R _{ORG} = 4 t ha ⁻¹
	pH = 4,1	pH = 6,5	pH = 6,5
<i>LAd</i>			
1	23,7	22,6	15,9
2,5	27,9	22,9	8,3
10	24,1	21,0	17,1
20	24,8	20,4	33,7
<i>LVdf</i>			
1	33,5	38,6	38,8
2,5	33,6	44,0	43,1
10	28,5	35,2	37,3
20	27,2	22,5	43,4

Anexo IV.D

TABELA 1.D: Valores do coeficiente Kd em diferentes concentrações do herbicida na camada de 0 a 5 cm.

C (mg L ⁻¹)	Solo natural		R _{ORG} = 4 t ha ⁻¹
	pH = 3,8	pH = 6,5	pH = 6,5
LAd			
1	3,3	2,7	1,9
2,5	3,9	3,7	1,5
10	3,2	2,5	2,1
20	3,4	2,3	5,1
LVdf			
1	5,1	6,3	6,5
2,5	5,1	7,5	7,7
10	4,0	5,4	6,0
20	3,7	3,6	7,7

Tabela 2.D. Valores da porcentagem de atrazina adsorvida em diferentes concentrações do herbicida na camada de 0 a 5 cm

C (mg L ⁻¹)	Solo natural		R _{ORG} = 4 t ha ⁻¹
	pH = 4,1	pH = 6,5	pH = 6,5
<i>LAd</i>			
1	23,7	22,6	15,9
2,5	27,9	22,9	8,3
10	24,1	21,0	17,1
20	24,8	20,4	33,7
<i>LVdf</i>			
1	33,5	38,6	38,8
2,5	33,6	44,0	43,1
10	28,5	35,2	37,3
20	27,2	22,5	43,4

CAPÍTULO 3

LIXIVIAÇÃO DA ATRAZINA EM LATOSSOLOS DA REGIÃO DE LAVRAS-MG

RESUMO

AMARAL, Larissa Carvalho Soares. Sorção e mobilidade de atrazina em latossolos da região de Lavras. 2004. 158p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)⁶ – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2004.

A atrazina é um pesticida utilizado nas culturas de milho e cana-de-açúcar, entre outras, e tem sido detectada em cursos d'água em diversos países. O transporte superficial e a lixiviação, através do perfil do solo, além da degradação, definem a quantidade do produto nos cursos de água. Neste trabalho, investigou-se a lixiviação deste herbicida em lisímetros contendo material indeformado de Latossolo Vermelho Distroférico Típico (LVdf) e de Latossolo Amarelo Distroférico Típico (LAd) da região de Lavras. Utilizaram-se 2 lisímetros (0,9 m de diâmetro) para cada profundidade estudada (0,45 m; 0,90 m e 1,80 m). O pH inicial do solo dos lisímetros foi ajustado para a faixa de 5,8 a 6,5. Aplicou-se o produto comercial Gesaprim[®] na dose recomendada pelo fabricante (~ 160 mg/parcela) no dia 4 de dezembro de 2002. Durante os quatro meses seguintes, a água percolada nos lisímetros foi coletada e analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) usando detector de UV a 222 nm, após separação em coluna fase reversa C18. A fase móvel constituiu-se de metanol:água 80:20 v/v. Foi detectado o herbicida, após 30 dias da aplicação, apenas nos lisímetros de 0,45 m, em quantidades muito pequenas (0,07% do total aplicado) no solo LVdf e em quantidades maiores (10,1%) no solo LAd. Nas condições estudadas, embora a atrazina tenha sido detectada em lixiviados coletados em profundidades menores que 0,90 m, no Latossolo Amarelo Distroférico Típico, presume-se que tanto para este solo quanto para o Latossolo Vermelho Distroférico Típico, os riscos de contaminação da água do subsolo, pela lixiviação da atrazina, seriam mínimos ou desprezíveis.

⁶ Comitê orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme (UFLA) - orientador, José Maria de Lima (UFLA), Mário César Guerreiro (UFLA)

ABSTRACT

AMARAL, Larissa Carvalho Soares. Sorption and mobility of the herbicide atrazine in Brazilian Oxisols. 2004. 158 p. Thesis (D. Sc. in Soil Science and Plant Nutrition)⁷ - Federal University of Lavras, Lavras, 2004.

Atrazine has been used to control broad-leaved weeds in the production of sugarcane, corn, and sorghum and despite being banned in most European countries due to environmental concerns, it is still registered in more than 70 countries worldwide. Besides degradation, the potential for movement in the liquid phase throughout the soil profile as well as runoff losses are the main factors governing the amount of a pesticide that reaches surface as well as groundwater bodies. The objective of this study was to investigate the leaching potential of atrazine in Brazilian Oxisols. Leaching was investigated in lysimeters (0.90 m diameter by 0.45, 0.90, and 1.80 m depth) containing undisturbed soil material of a Typic Distroferric Red Latosol (LVdf) and a Typic Dystrific Yellow Latosol (LAd). Atrazine was applied at the recommended agronomic rates in the soil columns at the beginning of the rainy season. The volume of percolated water in each lysimeter was measured during the following four months, with samples of this water being periodically taken for analysis by High Performance Liquid Chromatography. Atrazine was detected after 30 days of application only in the 0.45-m lysimeters. In addition, results showed a low mobility in the LVdf soil - less than 0.07% of the applied dose - and a higher leaching potential in the LAd soil - 10.1% of the applied dose. Nothing was detected in lysimeters of 0.90- and 1.80-m depth. The conditions of this experiment revealed that even though some atrazine had been detected in leachates collected in the 0.45-m lysimeters, one could expect a very small potential for movement in the liquid phase throughout the soil profile of the Oxisols evaluated.

⁷ Guidance Committee: Luiz Roberto Guimarães Guilherme (Advisor), José Maria de Lima, Mário César Guerreiro

1. INTRODUÇÃO

Os pesticidas podem se movimentar no solo por escoamento, volatilização ou lixiviação. A lixiviação é o processo em que os pesticidas se movem no perfil do solo em direção ao lençol aquífero e é a principal forma de transporte no solo das moléculas não voláteis e solúveis em água. A lixiviação de um composto é influenciada principalmente pela sorção deste aos componentes do solo, por sua solubilidade, pela condutividade hidráulica do solo e pela quantidade de água que o solo recebe através da chuva ou irrigação (Cheng, 1990).

O movimento descendente do pesticida é intensificado quando o solo possui rachaduras, canais ou descontinuidades que favoreçam o fluxo preferencial da solução do solo. Em solos de clima temperado, o deslocamento de pesticidas em solos ocorre frequentemente por fluxo preferencial (Lennartz, 1999). Sob condições de fluxo preferencial, a água e solutos se movem somente nos poros disponíveis (Flury, 1996), ou pelo menos mais rápido em certas partes do solo que em outras. O fluxo preferencial pode ocorrer tanto em solos argilosos bem estruturados (Flury et al., 1994), quanto em solos arenosos (Ghodrati & Jury, 1990).

Estudos da mobilidade de pesticidas, em colunas em laboratório, podem subestimar ou superestimar esta mobilidade, e a quantidade de água usada para gerar o lixiviado é muitas vezes maior do que seria a precipitação natural. Portanto, estas colunas são boas para determinar a mobilidade de um ingrediente ativo em relação a outros pesticidas. A utilização de lisímetros simula melhor a mobilidade dos pesticidas no solo, principalmente, quando no solo predomina o fluxo vertical (Brown et al., 1995).

Laabs et al. (2000) estudaram a lixiviação de vários pesticidas, entre eles a atrazina, em lisímetros (25 x 25 cm² área, profundidade de 25 e 100 cm) contendo solo Typic Haplustox, localizado próximo a Cuiabá (MT). Observaram que a atrazina lixiviou com as primeiras chuvas, a partir de 12 dias após a aplicação. A concentração da atrazina diminuiu exponencialmente com a profundidade do solo e 0,46 % da dose aplicada de atrazina foi encontrada abaixo de 15 cm, 28 dias após a aplicação. Entretanto, neste tempo, a maior parte dos resíduos de atrazina permaneceu na camada de 0 a 10 cm, que continha 83,4% do total presente no perfil do solo, 28 dias após a aplicação. Os autores concluíram que a atrazina exibiu uma tendência moderada à lixiviação no latossolo estudado e que isto concorda com experimentos conduzidos em regiões temperadas (Huang et al., 1984; Hall et al., 1989). Os autores atribuíram esta tendência moderada de lixiviação ao alto teor de carbono orgânico no perfil do solo (26,3 g kg⁻¹ na camada de 0 a 10 cm), o que corrobora os estudos de Barriuso et al. (1992), Mersie & Seybold (1996), Moreau & Mouvet (1997) e Moreau & Mouvet (1998), que relacionam a extensão da mobilidade da atrazina ao conteúdo de matéria orgânica do solo. Lerch et al. (1999) e Martin-Neto et al. (2001) mostraram que a transformação da atrazina em hidroxiatrazina ocorre via hidrólise química catalisada pelos processos de sorção à matéria orgânica. Portanto, a matéria orgânica pode estar influenciando tanto adsorvendo atrazina como hidroxiatrazina.

Prata (2002), estudando o deslocamento miscível da atrazina em colunas de Latossolo Vermelho sob plantio direto (PD) e convencional (PC), observou que a porcentagem de metabolização nas soluções percoladas foi muito baixa para ambos os sistemas de cultivo, permanecendo quase que a totalidade lixiviada na forma de atrazina (~95% no PD e ~93% no PC), sendo encontrados os metabólitos: hidroxiatrazina, desetilatrazina e desisopropilatrazina.

Já Correia (2000) estudou a remoção de atrazina por escoamento superficial e lixiviação em um solo Podzólico Vermelho Amarelo com 12% de declividade. O autor aplicou a atrazina na dose recomendada (3 kg ha^{-1}), 30 dias após o plantio de milho. O experimento foi conduzido simulando-se chuvas num total de 200 mm mês^{-1} . A atrazina aplicada lixiviou-se para profundidades maiores de 50 cm. Foi observada também a formação de metabólitos: 37,8% de deisopropilatrazina aos 15 dias do experimento e 22,8% de desetilatrazina, 30 dias após a aplicação.

Sadeghi et al. (2000) trabalharam com “blocos” ($16 \times 20 \text{ cm}$), deformados e não deformados, de um solo arenoso e um siltoso, aplicando atrazina marcada. Foi simulada uma chuva, 24 h após a aplicação, com intensidade de 12 mm h^{-1} e 4 h de duração e o lixiviado foi analisado por cintilação. No solo arenoso, houve lixiviação de 33,3% a 35,8% do total aplicado, enquanto que no solo siltoso esta foi de 32% a 64,7%, sugere-se assim que a estrutura do solo arenoso é mais homogênea que a o solo siltoso. A quantidade de atrazina no lixiviado recuperada foi de 0,5 a 4% para solo siltoso e menor que 0,5% para solo arenoso. Isso indica que o fluxo pelos macroporos foi o mecanismo mais proeminente no solo siltoso que no solo arenoso. Estes resultados contrariam o esperado já que o solo siltoso possuía maior teor de matéria orgânica e maior teor de argila (17 g kg^{-1} e 180 g kg^{-1} , respectivamente) que o solo arenoso (13 g kg^{-1} e 60 g kg^{-1} , respectivamente), o que deveria reduzir a quantidade de atrazina disponível para o transporte no solo siltoso quando comparado com o arenoso. Os blocos deformados indicaram diferentes mecanismos de transporte para os solos: no solo arenoso, nenhuma atrazina foi detectada no primeiro lixiviado, sendo indicativo de fluxo por pistão melhor que transporte preferencial (Li & Ghodrati, 1995), o que resulta de uma estrutura mais homogênea onde a matriz inteira do solo contribuiu para o processo de lixiviação. Para o solo siltoso, maiores quantidades de atrazina foram detectadas

nos primeiros lixiviados, o que é indicativo de fluxo preferencial. Comparado com solo arenoso, o siltoso contém agregados mais estáveis como resultado de maior teor de argila e matéria orgânica. Comparando solos intactos com deformados, foi observado que os intactos apresentaram maior lixiviação.

Em relação à poluição do lençol freático e à mobilidade da atrazina, há vários estudos de monitoramento ambiental em países de zona temperada (Mikata et al., 2003, Kolpin et al., 1998; Funari et al., 1998; Sadeghi & Isensee, 1997; Flury et al., 1995) e em regiões Mediterrâneas (Griffini et al., 1997; Planas et al., 1997) enquanto no Brasil, são poucos os trabalhos de monitoramento (Rodrigues, 2001) ou os estudos da dinâmica desta molécula (Nakagawa et al., 1996; Castillo et al., 1997; Cheah et al., 1997; Andréa et al., 1997; Laabs et al., 2000, Correia, 2000). Não havendo também estudos em lisímetros em condições que garantam aos resultados maior proximidade àqueles esperados no campo.

Langenbach et al. (2000) estudaram a distribuição de atrazina marcada em latossolo sob clima tropical, contendo 440 g kg⁻¹ de argila e 36 g kg⁻¹ de matéria orgânica, utilizando sistema microcosmo. Os resultados destes autores mostraram que não há diferença entre solos de clima temperado e de clima tropical nas condições trabalhadas (temperatura entre 22 e 33°C e chuva simulada de 42 mm mês⁻¹). Os autores, entretanto, ressaltam a necessidade de mais pesquisas para estudar a influência das chuvas fortes de verão, irradiação solar, movimento da atrazina em subsolo contendo altos teores de ferro e alumínio, condições comuns a solos de clima tropical.

Rodrigues (2001) avaliou o nível de resíduos de atrazina e simazina em água (lagos, nascentes, rios e poços) proveniente de regiões onde os produtos têm sido utilizados por mais de 20 anos. As regiões monitoradas, de 1994 a 1995, foram Ponta Grossa (PR), Londrina (PR) e Rio Verde (GO) em um total de 19 poços, 17 rios, 18 lagos, 14 nascentes e 5 estações de tratamento de água.

A autora observou que não existe contaminação de atrazina, que coloque em risco o consumo de água ou a saúde da população, baseando-se nos critérios estabelecidos pelo Ministério da Saúde (Portaria 1469/01), cujo limite é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ para a atrazina em águas de abastecimento público considerado seguro para o consumo humano durante todo o período de vida.

Várias são as diferenças entre solos de clima temperado e de clima tropical. Por exemplo, solos de clima tropical tendem a apresentar maiores teores de óxidos de alumínio e de ferro, predominância de caulinita e menores valores para a CTC e pH (Resende et al., 1997) comparativamente a solos de clima temperado. Além disso, as condições climáticas, como distribuição e intensidade de chuvas e temperaturas mais elevadas, podem influenciar a taxa de biodegradação, volatilização, acúmulo e transporte de pesticida em solos.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi verificar a lixiviação da atrazina em lisímetros contendo material indeformado de Latossolo Vermelho Distroférico Típico (LVdf) e de Latossolo Amarelo Distrófico Típico (LAd) da região de Lavras, no período chuvoso, de dezembro de 2002 a março de 2003.

2. MATERIAL E MÉTODO

A lixiviação da atrazina foi estudada em lisímetros do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras. Foram utilizados colunas contendo material de solo das classes Latossolo Vermelho Distroférico Típico (LVdf) e Latossolo Amarelo Distrófico Típico (LAd). As colunas de solo foram obtidas em 1983, usando-se metodologia descrita por Souza (1983). Tais colunas de solos foram coletadas em cilindros de aço de 0,9 m de diâmetro com 0,45; 0,90 e 1,80 m de profundidade, mantendo-se a estrutura original dos solos. A base de cada lisímetro apresenta dispositivo para coleta de água percolada. A Figura 3.1 mostra uma vista parcial da bateria de lisímetros do Departamento de Ciência do Solo – UFLA.



FIGURA 3.1. Vista parcial dos lisímetros do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras.

Na Tabela 3.1, encontram-se os resultados de determinações da condutividade hidráulica saturada dos solos, realizadas com o Permeâmetro de Ghelph (Bastos, 2002). Algumas das propriedades físico-químicas dos solos estudados determinadas por ocasião da coleta das unidades de solo são mostradas na Tabela 3.2 (Souza, 1983).

TABELA 3.1. Valores de condutividade hidráulica saturada dos solos nas colunas de lisímetros do Departamento de Ciência de Solo da UFLA (Bastos, 2002).

solo	Coluna	Profundidade (m)	Condutividade mm h ⁻¹
LVdf	40	0,45	111,6
	43	0,45	118,4
	16	0,90	81,6
	31	0,90	85,4
	7	1,80	88,4
	10	1,80	78,7
LAd	35	0,45	96,6
	38	0,45	113,8
	20	0,90	57,3
	26	0,90	59,2
	8	1,80	72,9
	11	1,80	40,6

O teor de carbono foi determinado pela técnica de combustão total, utilizando-se um analisador de carbono Tecmar-Dohrmann. As determinações da quantidade de P, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, H + Al³⁺, e os valores de pH foram determinados de acordo com Vettori (1969) e EMBRAPA (1979).

Para simular condições reais de plantio, foi feito cálculo para necessidade de calagem para elevar a saturação por bases a 65%. Foi aplicado hidróxido de magnésio e hidróxido de cálcio 1:4, em 4 de dezembro de 2001, nos lisímetros contendo solo LVdf e nos lisímetros 8 e 11 contendo solo LAd. O pH do solo dos lisímetros foi acompanhado durante o ano de 2002, analisando o solo em fevereiro, maio e novembro. A aplicação da atrazina foi feita no período chuvoso na região de Lavras, em 02 de dezembro de 2002. Foi utilizado o produto comercial Gesaprim® na dose recomendada de 3 kg ha⁻¹ (~160 mg/parcela). O produto foi aplicado usando micropipeta de Gilson, em 5 pontos em cada coluna, como mostra a Figura 3.2.

Foram conduzidas 2 repetições para cada profundidade. A água percolada nos lisímetros foi coletada em recipiente de aço inox (Figura 3.3). O volume de água percolada foi medido e uma amostra foi separada para análise.



FIGURA 3.2. Detalhe da aplicação da atrazina nos lisímetros.

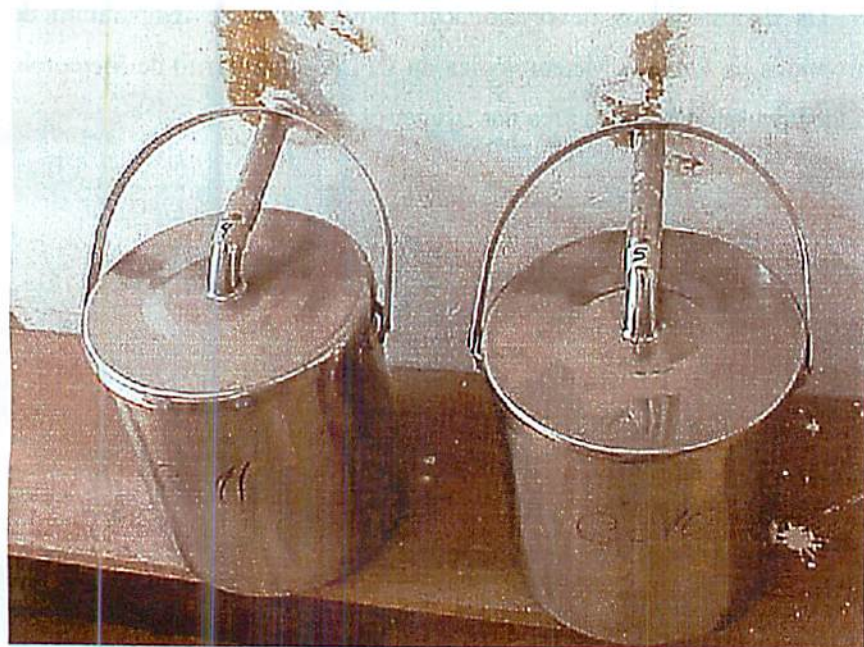


FIGURA 3.3. Receptores de coleta da água percolada nos lisímetros.

Antes de ser analisada, a amostra de água do efluente foi filtrada em membrana (0,45 μm) e transferida para frasco de vidro. A concentração da atrazina foi medida por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), usando o detector UV a 222 nm, após separação em coluna de fase reversa C18 (5 μm , 3,0 mm x 25 cm). A fase móvel constituiu-se de metanol e água (80:20). A temperatura de operação da coluna foi 45°C com fluxo da fase móvel de 1 mL min^{-1} . Todas as amostras foram analisadas nestas condições com volume de injeção de 80 μL . A determinação da concentração de atrazina foi realizada através de uma curva de calibração construída com o produto padrão (99%), cedido pela Syngenta Proteção de Cultivos Ltda.

Para a estimativa da quantidade total de atrazina percolada em cada coluna, mediu-se a quantidade de água em cada coleta e a seguir, calculou-se a porcentagem da quantidade aplicada de ingrediente ativo.

Os dados diários de precipitação pluviométrica e temperatura do ar foram obtidos na Estação Meteorológica da UFLA – 5º Distrito de Meteorologia, a qual localiza-se adjacente à área dos lisímetros.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização química dos solos estudados, na profundidade de 0 a 10 cm, é apresentada nas tabelas 3.2 e 3.3.

As concentrações de atrazina nas amostras de água percolada nos lisímetros de 0,45 m são mostradas na figuras 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7. Para o lisímetro 35, de 0,45 m, a relação entre precipitação e concentração de atrazina em mg L^{-1} na água percolada é apresentada na Figura 3.8 e a relação entre a precipitação e volume total de água percolada na Figura 3.9. Não foi detectado atrazina, em nenhum dos solos, na água percolada dos lisímetros de 0,90 e 1,80 m.

TABELA 3.2. Teores de carbono, matéria orgânica, P, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e Al³⁺ para o Latossolo Vermelho Acriférico Típico (LVdf) e Latossolo Amarelo Distrófico Típico (LAd).

solo	Lisímetros	MO* g kg ⁻¹	P mg dm ⁻³	K cmol _c dm ⁻³	Ca ²⁺ cmol _c dm ⁻³	Mg ²⁺ cmol _c dm ⁻³	Al ³⁺ cmol _c dm ⁻³
LVdf	40 (0,45 m)	21,0	0,52	0,201	1,17	0,37	0,37
	43 (0,45 m)	23,3	0,87	0,224	1,67	0,63	0,17
	16 (0,90 m)	21,9	0,35	0,171	1,47	0,40	0,23
	31 (0,90 m)	25,7	0,61	0,107	0,80	0,20	0,43
	7 (1,80 m)	24,3	0,87	0,048	0,43	0,17	0,77
	10 (1,80 m)	22,2	0,61	0,089	0,65	0,20	0,33
LAd	35 (0,45 m)	20,5	1,13	0,273	3,07	0,90	0,13
	38 (0,45 m)	20,2	1,04	0,304	3,90	0,67	0,03
	20 (0,90 m)	22,1	1,49	0,197	4,43	0,67	0,07
	26 (0,90 m)	20,3	0,87	0,196	2,67	1,00	0,10
	8 (1,80 m)	16,5	1,13	0,096	1,77	0,53	0,27
	11 (1,80 m)	18,6	0,96	0,104	2,20	0,57	0,23

*MO = 1,724 x C

TABELA 3.3. Teores de H + Al³⁺ e valores de pH para o Latossolo Vermelho Distroférrico Típico (LVdf) e Latossolo Amarelo Distrófico Típico (LAd).

solo	Lisímetros	H + Al ³⁺ cmol _c dm ⁻³	t cmol _c dm ⁻³	V %	pH H ₂ O	pH CaCl ₂	pH CaCl ₂
						Antes calagem	Após calagem
LVdf	40 (0,45 m)	4,26	2,10	28,91	5,39	4,64	4,98
	43 (0,45 m)	3,52	2,69	41,73	5,79	4,97	5,04
	16 (0,90 m)	3,73	2,27	35,39	5,41	4,74	5,04
	31 (0,90 m)	4,90	1,54	18,42	5,05	4,47	4,85
	7 (1,80 m)	4,04	1,42	13,82	4,58	4,26	4,90
	10 (1,80 m)	3,94	1,27	19,26	4,92	4,56	4,92
LAd	35 (0,45 m)	1,76	4,37	70,72	6,38	5,51	5,63
	38 (0,45 m)	2,04	4,48	68,62	6,22	5,45	5,60
	20 (0,90 m)	1,64	5,37	76,39	6,06	5,69	5,70
	26 (0,90 m)	1,73	3,97	69,07	5,88	5,44	5,57
	8 (1,80 m)	2,20	2,67	52,11	5,27	4,91	5,25
	11 (1,80 m)	2,05	3,10	58,43	5,43	5,28	5,28

t = capacidade de troca catiônica efetiva (Ca²⁺ + Mg²⁺ + K⁺ + Al³⁺) – antes da calagem;

V = índice de saturação de bases [100 x (Ca²⁺ + Mg²⁺ + K⁺)/(Ca²⁺ + Mg²⁺ + K⁺ + H⁺ + Al³⁺)] – antes da calagem.

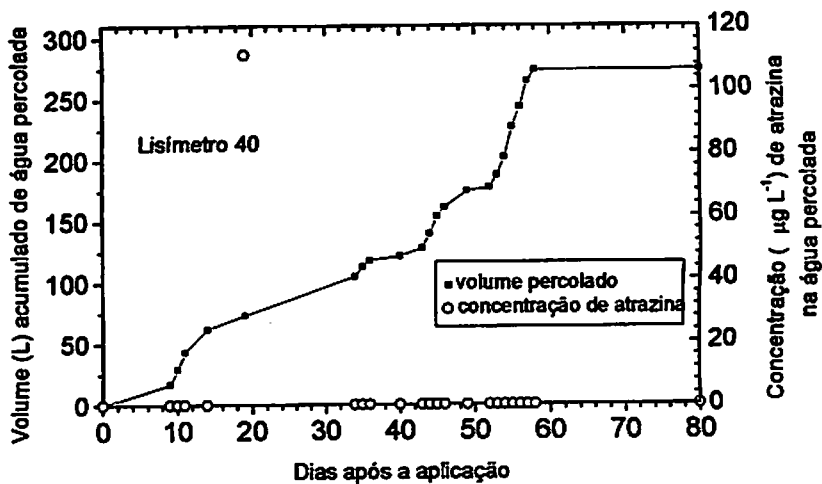


FIGURA 3.4. Volume de água percolado e concentração de atrazina no lisímetro 40, de 0,45 m do Latossolo Vermelho Distroférico Típico (LVdf)

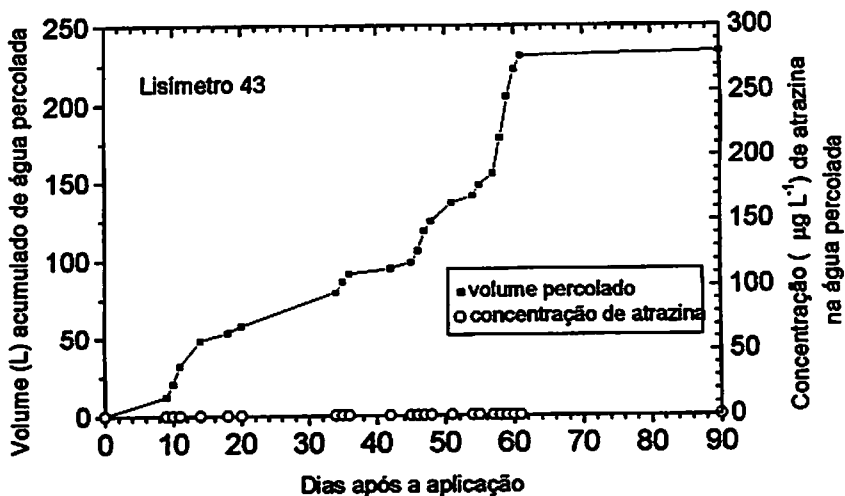


FIGURA 3.5. Volume de água percolado e concentração de atrazina no lisímetro 43, de 0,45 m do Latossolo Vermelho Distroférico Típico (LVdf)

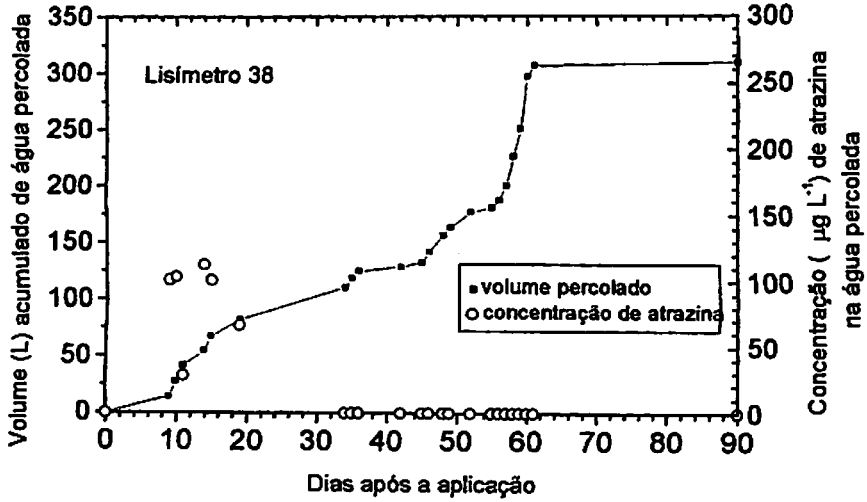


FIGURA 3.6. Volume de água percolado e concentração de atrazina no lisímetro 38 de 0,45 m do Latossolo Amarelo Distrófico Típico (LAd)

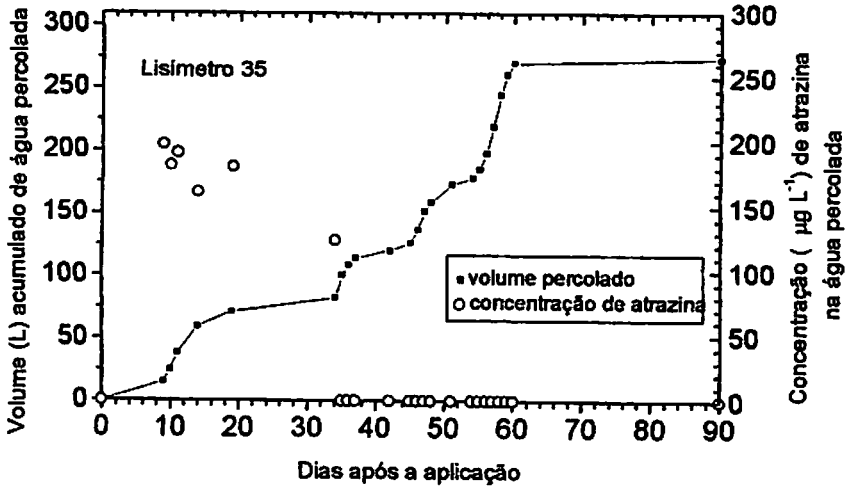


FIGURA 3.7. Volume de água percolado e concentração de atrazina no lisímetro 35, de 0,45 m do Latossolo Amarelo Distrófico Típico (LAd)

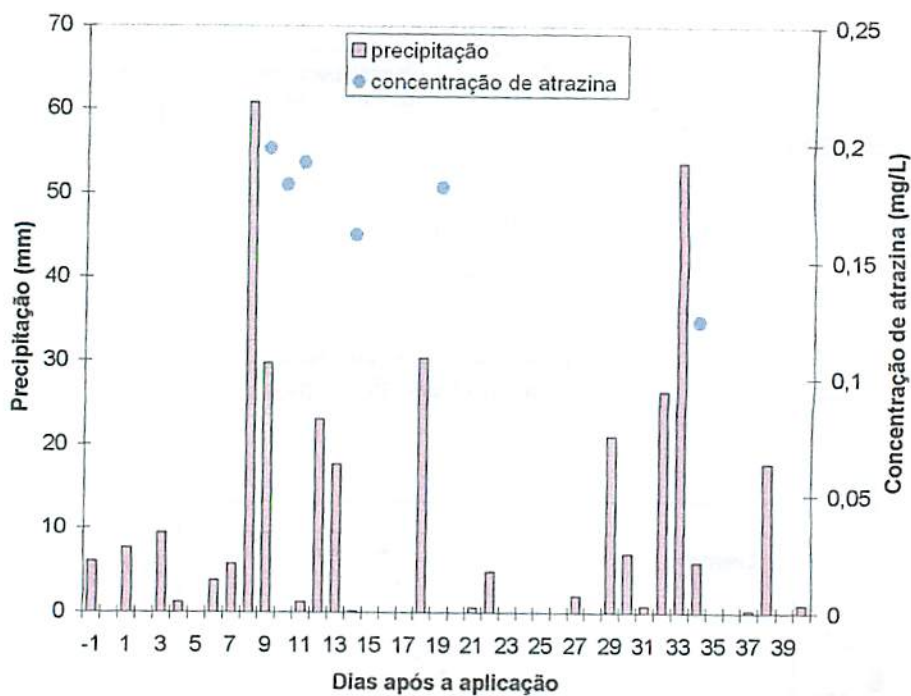


FIGURA 3.8. Concentração de atrazina, em mg L^{-1} , na água percolada no lisímetro 35, de 0,45 m do Latossolo Amarelo Distrófico Típico (LAd) e precipitação, em mm, ocorrida no período.

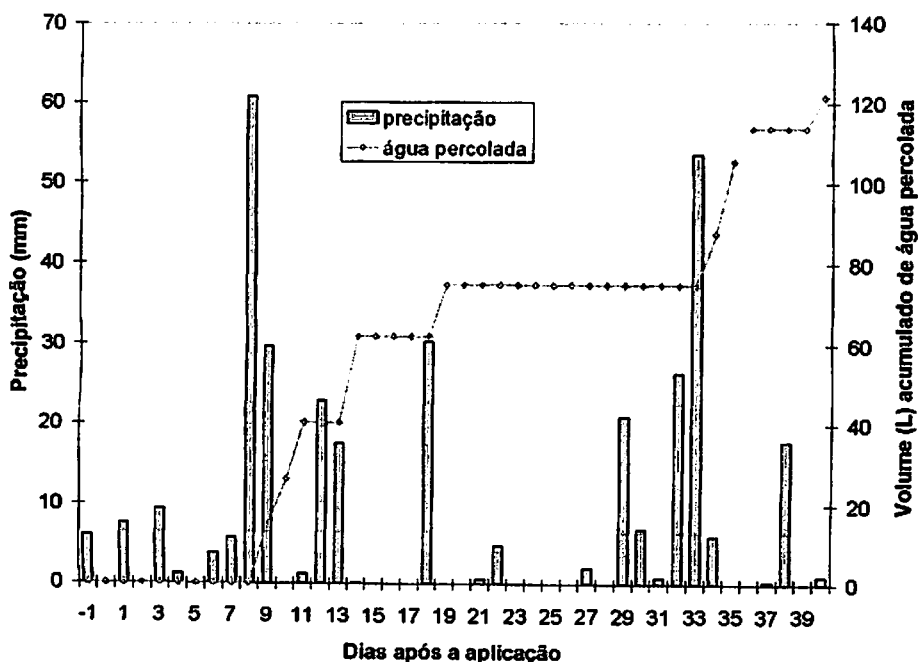


FIGURA 3.9. Precipitação e volume acumulado de água percolada no lisímetro 35, de 0,45 m do Latossolo Amarelo Distrófico Típico (LAd).

A lixiviação da atrazina iniciou-se com as primeiras chuvas no LAd (Figuras 3.5, 3.6 e 3.7) assim como foi observado por Laabs et al. (2000), que estudaram a lixiviação de vários pesticidas, entre eles a atrazina e verificaram que esta lixiviu com as primeiras chuvas, a partir de 12 dias após a aplicação. Os autores sugeriram que isso era uma indicação de transporte por fluxo preferencial. Entretanto, segundo Reichenberger et al. (2002), os estudos relacionados à contribuição do transporte via fluxo preferencial sob condições de campo são ainda escassos, especialmente em solos tropicais. Em estudo utilizando solos brasileiros e marcadores, estes autores verificaram que não foi possível determinar quantitativamente o transporte do pesticida via fluxo preferencial.

Foram observadas diferenças entre as repetições para os lisímetros contendo material de solo LAd – no lisímetro 38 foi lixiviado 3,4% do total aplicado e no lisímetro 35 foi lixiviado 10,1% do total aplicado. Como a caracterização química entre estes dois lisímetros não apresentou diferenças significativas, poderia se supor que a maior lixiviação em um dos lisímetros seja devida a um rápido arraste pela água, através dos macroporos dos solos devido a um tempo insuficiente para a completa interação dos resíduos com os colóides do solo. Este argumento não é suportado pelos valores de condutividade hidráulica (Tabela 3.1), uma vez que essa é maior na coluna 38, que mostrou lixiviação de 3,4% do total aplicado.

A atrazina pode se adsorver de formas diferentes à matéria orgânica e à argila, as quais podem agir conjunta ou separadamente. Foi observada uma mobilidade maior da atrazina no LAd (foi percolado 3,4% e 10,1% da dose aplicada) em relação ao LVdf (percolação de 0,01% da dose aplicada) nos lisímetros de 0,45 m. Isso pode ser explicado pelo fato do LVdf apresentar maior capacidade de sorção, ser um solo mais argiloso, ou seja, a textura fina forneceria mais sítios para a adsorção e local de abrigo físico, que pode reduzir o movimento do herbicida. Os estudos realizados em laboratório para estes solos (Capítulo 2, Tabela 2.4), corroboram este comportamento, uma vez que mostram para pH 5, valores de Kf de 4,9 para LVdf e 3,2 para LAd, na camada de 0 a 5 cm, ou seja, o solo LVdf apresenta maior capacidade de sorção para a atrazina que o LAd, assim há maior tendência de lixiviação no LVdf quando comparado ao LAd. Ressalta-se que, no valor de pH dos lisímetros (pH médio = 5,2) estudados, a atrazina está na forma neutra, diminuindo os mecanismos de adsorção química. Além disso, o solo LVdf possui alto teor de óxidos de ferro, fornecendo mais sítios para sorção via interações íon dipolo.

Não foi detectada atrazina, em nenhum dos solos, nos lisímetros de 0,90 m e 1,80 m. Isso também pode ser devido à textura do solo, ou seja, aos altos valores de argila encontrados tanto na camada de 0 – 20 cm quanto na camada de 80 – 100 cm. Além disto, em solos oxidícos, característicos de regiões de clima tropical, como por

exemplo, os solos ácidos da região de Ribeirão Preto e Guairá, SP (Rocha et al., 2000; Regitano et al., 2002), o horizonte B pode apresentar balanço de carga positivo, que pode retardar o transporte de moléculas com comportamento de ácido fraco via interações eletrostáticas e com comportamento de bases fracas via interação íon dipolo. Rocha et al. (2001) obtiveram resultados deste tipo, lixiviação nas camadas superficiais mas sorção no horizonte B, em estudo de lixiviação de imazaquin em colunas preenchidas com amostras de solos ácidos coletadas em superfície e subsuperfície.

A partir de 35 dias após a aplicação, não foram detectados resíduos de atrazina nas amostras de água percolada no lisímetros de 0,45 m. A atrazina pode ter ficado retida no solo conforme estudos de Laabs et al. (2000) e Prata (2002) ou se degradado conforme estudos de Correia (2000).

4. CONCLUSÕES

A aplicação do herbicida atrazina em lisímetros contendo material indeformado dos solos Latossolo Vermelho Distroférico típico (LVdf) e Latossolo Amarelo Distrófico típico (LAd), no início do período chuvoso, resultou em lixiviação extremamente baixa para o solo LVdf (menos de 0,1% da dose aplicada) e lixiviação moderada no LAd, 10,1% da dose aplicada à profundidade de 0,45 m. Nenhum resíduo de atrazina nas profundidades de 0,90 m e 1,80m foi detectado.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREA, M. M. de; MATALLO, M. B.; TOMITA, R. Y.; LUCHINI, L. C. Effect of temperature on dissipation of ^{14}C -atrazine in a Brazilian soil. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 32, p. 95-100, 1997.

BARRIUSO, E.; FELLER, C; CALVET, R.; CERRI, C. Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brazilian Oxisols. *Geoderma*, Amsterdam, v. 53, p. 155-167, 1992.

BASTOS, C.J. *Lixiviação dos pesticidas aldicarbe e triadimenol em macrolisímetros de Latossolos da região de Lavras – MG. 2002. 80p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2002.*

BROWN, C. D.; CARTER, A. D.; HOLLIS, J.M. Soils and pesticide mobility. In: ROBERTS, T. R.; KEARNEY, P. C. *Environmental behaviour of agrochemicals*. West Sussex: John Wiley & Sons, 1995. p. 131-184.

CASTILLO, L.E.; CRUZ DE LA, E.; RUEPERT, C. Ecotoxicology and pesticides in tropical ecosystems of Central America. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Elmsford, v. 16, n. 1, p. 41-51, 1997.

CHEAH, U. B.; KIRKWOOD, R. C.; LUM, K. Y. Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. *Pesticide Science*, Oxford, v. 50, p. 53-63, 1997.

CHENG, H. H. Pesticide in soil environment: an overview. In: CHENG, H. H.; BAILEY, G. W.; GREEN, R. E.; SPENCER, W. F. (Eds.) *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling*. Madison, SSSA Book, 1990.

CORREIA, F. V. *Distribuição e degradação do herbicida atrazina em solo podzólico vermelho amarelo sob condições de clima tropical úmido. 2000. 83 p. Dissertação. (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2000.*

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Manual de métodos de análise do solo*. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, 1979.

FLURY, M. Experimental evidence of transport of pesticide through field soils: a review. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, p. 24-45, 1996.

FLURY, M.; FLUHLER, H.; JURY, W. A.; LEUENBERGER, J. Susceptibility of soils to preferential flow of water: a field study. **Water Resource Research**, Washington, v. 30, n. 7, p. 1945-1954, 1994.

FLURY, M.; LEUENBERGER, J.; STUDER, B.; FLUHLER, H. Transport of anions and herbicides in a loamy and a sandy field soil. **Water Resource Research**, Washington, v. 31, n. 4, p. 823-835, 1995.

FUNARI, E.; BARBIERI, L.; BOTTONI, P.; CARLO, G. del; FORTI, S.; GIULIANO, G.; MARINELLI, A.; SANTINI, C.; ZAVATTI, A. Comparison of the leaching properties of alachlor, metachlor, triazines and some their metabolites in an experimental field. **Chemosphere**, Elmsford, v. 36, n. 8, p. 1759-1773, 1998.

GHODRATI, M.; JURY, W. A. A field study using dyes to characterize preferential flow of water. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 54, p. 1558-1563, 1990.

GRIFFINI, O.; BAO, M. L.; BARBIERI, C.; BURRINI, D.; PANTANI, F. Occurrence of pesticide in the Arno River and in potable water: a survey of the period 1992-1995. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 59, n. 2, p. 202-209, 1997.

HALL, J. K.; MURRAY, M. L.; HARTWIG, N. L. Herbicide leaching and distribution in tilled and untilled soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 18, p. 439-445, 1989.

HUANG, P. M.; GROVER, R.; MCKERCHER, R. B. Components and particle size fractions involved in atrazine adsorption by soils. **Soil Science**, Baltimore, v. 138, p. 20-24, 1984.

KOLPIN, D. W.; BARBASH, J. E.; GILLIOM, R. J. Occurrence of pesticide in shallow ground water of the United States: initial results from the national water quality assessment program. **Environmental Science and Technology**, New York, v. 32, p. 558-566. 1998.

- LAABS, V.; AMELUNG, W.; PINTO, A.; ALTSTAEDT, A.; ZECH, W. Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an Oxisol of the Brazilian Cerrados. *Chemosphere*, Elmsford, v. 41, p. 1441-1449, 2000.
- LANGENBACH, T.; SCHROLL, R.; PAIM, S. Fate and distribution of ^{14}C atrazine in a tropical oxisol. *Chemosphere*, Elmsford, v. 40, p. 449-455, 2000.
- LENNARTZ, B. Variation of herbicide transport parameters within a single field and its relation to water flux and soil properties. *Geoderma*, Amsterdam, v. 91, p. 327-345, 1999.
- LERCH, R. M.; THURMAN, E. M.; BLANCHARD, P.E. Hydroxyatrazine in soils and sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Elmsford, v. 18, n. 10, p. 2161-2168, 1999.
- LI, Y.; GHODRATI, M. Transport of nitrate in soils as affected by earthworms activities. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 24, p. 432-438, 1995.
- MARTIN-NETO, L.; TRAGHETTA, D. G.; VAZ, C. M. P.; CRESTANA, S.; SPOSITO, G. On the interaction mechanism of atrazine and hydroxyatrazine with humic substances. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 30, n. 2, p. 520-525, 2001.
- MERSIE, W.; SEYBOLD, C. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, deisopropilatrazine and hydroxyatrazine on levy wetland soil. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Washington, v. 44, p. 1925-1929, 1996.
- MIKATA, K.; SCHNODER, F., BRAUNWARTH, C.; OHTA, K.; TASHIRO, S. Mobility and degradation of the herbicide imazosulfuron in lysimeters under field conditions. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, Washington, v. 51, p. 177-182, 2003.
- MOREAU, C.; MOUVET, C. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil and aquifer solids. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 26, p. 416-424, 1997.

MOREAU-KERVEVAN, C.; MOUVET, C. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil components. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v. 27, p. 46-53, 1998.

NAKAGAWA, L. E.; LUCHINI, L. C.; MUSUMECI, M. R.; MATALLO, M. Behavior of atrazine in soils of tropical zone. Degradation, mobility and uptake of atrazine residues from soils in a crop rotation system (maize/beans). *Journal Environmental Science and Health*, New York, v. 31, n. 2, p. 203-224, 1996.

PLANAS, C.; CAIXACH, J.; SANTOS, F. J.; RIVERA, J. Occurrence of pesticides in Spanish surface waters. Analysis by high-resolution gas chromatography coupled to mass spectrometry. *Chemosphere*, Elmsford, v. 34, p. 2393-2406, 1997.

PRATA, F. Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de atrazina. 2002. 149 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2002.

REGITANO, J. B.; PRATA, F.; DIAS, N. N. P.; LAVORENTI, A.; TORNISELO, V. L. Sorção-dessorção do fungicida clorotalonil em solos com diferentes teores de matéria orgânica. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 26, p. 267-274, 2002.

REICHENBERGER, S.; AMELUNG, W.; LAABS, V.; PINTO, A.; TOTSCHKE, K. U.; ZECH, W. Pesticide displacement along preferential flow pathways in a Brazilian Oxisol. *Geoderma*, Amsterdam, v. 110, p. 63-86, 2002.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B. de; CORREA, G. F. *Pedologia: base para distinção de ambientes*. Viçosa: NEPUT, 1997. 376p.

ROCHA, W. S. D.; ALLEONI, L. R. F.; REGITANO, J. B.; CASAGRANDE, J. C.; TORNISELO, V. L. Influência do pH na sorção de imazaquin em um Latossolo Vermelho Acriférico. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 24, p. 649-655, 2000.

ROCHA, W. S. D.; REGITANO, J. B.; PRATA, F.; ALLEONI, L. R. F.; TORNISELO, V. L. Lixiviação de imazaquin em Latossolo ácido. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 28, 2001, Londrina. Anais... Londrina: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2001. p. 338.

RODRIGUES, R. de S. O. Avaliação do nível de resíduos de atrazine e simazine em água, em áreas de cultivo intensivo de milho no Brasil. 2001. 63p. Tese (Doutorado em Ciências/Ecologia) - Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

SADEGHI, A. M.; ISEMSEE, A. R. Alachlor and cyanazine persistence in soil under different tillage and rainfall regimes. *Soil Science*, Baltimore, v. 162, p. 430-438, 1997.

SADEGHI, A. M.; ISENSEE, A. R.; SHIRMOHAMMADI, A. Influence of soil texture and tillage on herbicide transport. *Chemosphere*, Elmsford, v. 41, p. 1327-1332, 2000.

SOUZA, J. J. de. Complemento de uma bateria de lisímetros: coleta dos solos e implantação do complexo. In: ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA DE LAVRAS. Materiais corretivos: relatório final. Lavras, 1983. p. 171-198.

VETTORI, L. Métodos de análise de solos. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura/Equipe de pedologia e fertilidade do solo, 1969. 24 p. (Boletim Técnico, 7)

CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A caracterização do solo LVdf do lisímetro revelou que este apresenta teor de argila muito semelhante àquele do solo LVdf utilizado em laboratório e apresenta teor de matéria orgânica inicial muito menor (20 g kg^{-1} solo do lisímetro x 60 g kg^{-1} amostra usada em laboratório). A adsorção de atrazina em amostras deste solo, em laboratório, aumentou com a incorporação de resíduos orgânicos e, considerando que praticamente não foi observada lixiviação nos lisímetros contendo este solo, seria interessante, como sugestão para trabalhos futuros:

- incorporar resíduos orgânicos nos lisímetros e verificar se haverá aumento na sorção de atrazina, ou se esta será transportada juntamente com matéria orgânica dissolvida.
- analisar, na água percolada, além de atrazina, seus metabólitos.

Para o solo LAd, não foram verificados resíduos de atrazina na água percolada, nos lisímetros com profundidade de 0,90 m e 1,80 m, sendo portanto interessante caracterizar a adsorção de atrazina no horizonte B dos solos estudados.

Ressalta-se também que a caracterização mineralógica do Argissolo Vermelho Amarelo distrófico dos lisímetros é muito semelhante à caracterização das amostras cuja adsorção foi estudada por Correia (2000). Assim, o estudo da mobilidade de atrazina nestes lisímetros poderia facilitar uma correlação entre os estudos de adsorção realizados em laboratório com os de lisímetros.

É preciso compreender melhor a metodologia experimental para os estudos de adsorção. Os coeficientes de adsorção variaram consideravelmente com mudanças na relação solo:solução. Assim, é preciso mais estudos, seja através da técnica do equilíbrio em lote, seja usando microcolunas (Anastácio,

2003) para se utilizar um procedimento padrão. Por exemplo, na literatura, a relação, adsorvente:solução contendo atrazina mais utilizada em equilíbrio em lote é 1:10 (ex., Yamane & Green, 1972; Huang et al., 1984; Moreau & Mouvet, 1998), mas encontra-se também 1:5 (Laird et al., 1994; Nemeth-Konda et al., 2002), 1,5:8,5 (Lesan & Bandhari, 2000) e 1:2 (Barriuso et al., 1992), o que dificulta ainda mais a comparação dos resultados encontrados com os presentes na literatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANASTÁCIO, A. dos S. **Interação do triadimenol com latossolo vermelho distrófico típico com minerais de argila.** Lavras: UFLA, 2003. 65p.
- BARRIUSO, E.; FELLER, C; CALVET, R.; CERRI, C. Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brazilian Oxisols. *Geoderma*, Amsterdam, v.53, p.155-167, 1992.
- CORREIA, F. V. **Distribuição e degradação do herbicida atrazina em solo Podzólico Vermelho Amarelo sob condições de clima tropical úmido.** Lavras: UFLA, 2000. 83p. Dissertação (mestrado em Solos e Nutrição de Plantas).
- HUANG, P.M.; GROVER, R.; MCKERCHER, R. B. Components and particle size fractions involved in atrazine adsorption by soils. *Soil Science*, Baltimore, v.138, p.20-24, 1984.
- LAIRD, D. A.; YEN, P. Y.; KOSKINEN, W. C.; STEINNHEIMER, T. R.; DOWDY, R. H. Sorption of atrazine on soil clay components. *Environmental Science and Technology*, New York, v.28, p.1054-1061. 1994.
- LESAN, H. M.; BHANDARI, A. Evaluation of atrazine binding to surface soils. *Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research*, p.76-89, Disponível em: www.engg.ksu.edu/HSRC100Proceed/bhandari.pdf. Acesso em 15 abr. 2003.
- MOREAU, C. K.; MOUVET, C. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil and aquifer solids. *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.26, p.416-424, 1997.
- NEMETH-KONDA, L.; FULEKY, GY; MOROVJAN, GY; CSOKAN, P. Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil. *Chemosphere*, Elmsford, v. 48, p.545-552, 2002.
- YAMANE, V. K.; GREEN, R. E. Adsorption of ametrine and atrazine on an Oxisol, Montmorillonite, and charcoal relation to pH and solubility effects. *Soil Science Society of America Proceeding*, Madison, v.36, p. 58-64, 1972.