



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AMBIENTE, TECNOLOGIA E SOCIEDADE
MESTRADO EM AMBIENTE, TECNOLOGIA E SOCIEDADE

PAULO SÉRGIO FERNANDES DAS CHAGAS

**INFLUÊNCIA DOS ATRIBUTOS DO SOLO NOS PROCESSOS DE RETENÇÃO DO
HERBICIDA DIURON**

MOSSORÓ

2017

PAULO SÉRGIO FERMANADES DAS CHAGAS

**INFLUÊNCIA DOS ATRIBUTOS DO SOLO NOS PROCESSOS DE RETENÇÃO DO
HERBICIDA DIURON**

Dissertação apresentada ao Mestrado em Ambiente, Tecnologia e Sociedade do Programa de Pós-Graduação em Ambiente, Tecnologia e Sociedade da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Mestre em Ambiente, Tecnologia e Sociedade.

Linha de Pesquisa: Tecnologia Sustentáveis e Recursos Naturais do Semiárido.

Orientador: Daniel Valadão Silva, Prof. Dr.

MOSSORÓ

2017

PAULO SÉRGIO FERNANDES DAS CHAGAS

**INFLUÊNCIA DOS ATRIBUTOS DO SOLO NOS PROCESSOS DE RETENÇÃO DO
HERBICIDA DIURON**

Dissertação apresentada ao Mestrado em Ambiente, Tecnologia e Sociedade do Programa de Pós-Graduação em Ambiente, Tecnologia e Sociedade da Universidade Federal Rural do Semiárido como requisito para obtenção do título de Mestre em Ambiente, Tecnologia e Sociedade.

Linha de Pesquisa: Tecnologias Sustentáveis e Recursos Naturais do Semiárido.

Defendida em: 08 / 12 / 2017.

BANCA EXAMINADORA



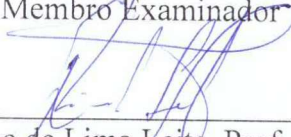
Daniel Valadão Silva, Prof. Dr. (UFERSA)
Presidente



Fábio Henrique Tavares de Oliveira, Prof. Dr. (UFERSA)
Membro Examinador



José Barbosa dos Santos, Prof. Dr. (UFVJM)
Membro Examinador



Ricardo Henrique de Lima Leite, Prof. Dr. (UFERSA)
Membro Examinador

©Todos os direitos estão reservados à Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996, e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata, exceto as pesquisas que estejam vinculadas ao processo de patenteamento. Esta investigação será base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) seja devidamente citado e mencionado os seus créditos bibliográficos.

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Bibliotecas
da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C433i Chagas, Paulo Sérgio Fernandes das .
Influência dos atributos do solo nos processos
de retenção do herbicida diuron / Paulo Sérgio
Fernandes das Chagas. - 2017.
83 f. : il.

Orientador: Daniel Valadão Silva.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Ambiente, Tecnologia e Sociedade, 2017.

1. Impacto ambiental. 2. Pesticida. 3.
Interação. 4. Sorção. 5. Dessorção. I. Silva, Daniel
Valadão , orient. II. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

Dedico

À minha esposa, Maria Lidiania, e à minha filha, Maria Alice, que sempre estão comigo, me apoiando a superar qualquer dificuldade. Amo as duas demais!

Aos meus pais, Francisco Sérgio e Iraci Fernandes, que sempre me incentivaram e apoiaram na busca da realização dos meus sonhos, e pela contribuição para a formação da pessoa que sou hoje.

Aos meus irmãos, que estão sempre ao lado, incentivando a não desistir dos meus objetivos.

VOCÊS SÃO MUITO IMPORTANTES!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar discernimento nas minhas escolhas e força para poder enfrentá-las.

Agradeço à Universidade Federal Rural do Semi-Árido por ter me liberado para fazer Pós-Graduação.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente, Tecnologia e Sociedade pela oportunidade de cursar o mestrado.

Agradeço ao Centro de Ciências Agrárias por ter me liberado para cursar o mestrado em Ambiente, Tecnologia e Sociedade, como servidor estudante.

Agradeço a todas as pessoas da minha família, em especial à minha esposa, Maria Lidiana, e à minha filha, Maria Alice. Saibam que é muito bom saber que posso contar com vocês em todos os momentos. Amo muito vocês!

Agradeço ao meu orientador, Daniel Valadão Silva, por acreditar que os técnicos do CPVSA são capazes. Muito obrigado pelos seus ensinamentos e compreensão ao longo dessa jornada para a realização deste sonho. Você é fantástico!

Agradeço a Matheus de Freitas pela ajuda impagável para a conclusão deste trabalho. Muito obrigado pelos seus ensinamentos. Pessoas iguais a você, existem poucas!

Agradeço a Hélida Mesquita, Jesley Nogueira e Ruana Karoline, pelo apoio para a conclusão deste trabalho. A ajuda de vocês foi fundamental.

Agradeço ao professor Leilson Grangeiro por ter me liberado para fazer a pós-graduação quando estava na condição de chefe do departamento, e pelo uso do laboratório que se encontra na sua responsabilidade para a realização de alguns ensaios. Valeu!

Agradeço a professor Jefferson Donbroski pelo uso do laboratório pelo qual é responsável, para a realização de parte dos ensaios da pesquisa, e pelos seus ensinamentos.

Agradeço à pesquisadora Ana Beatriz pelo apoio e sugestões para a conclusão deste trabalho.

Agradeço aos companheiros do Grupo Planta Daninha, pela ajuda para a realização deste trabalho, especialmente Cláudia Melo, Juliana Pamplona, Luiz Odonil, Damiana Medeiros, Tatiane Severo, Taliane Teófilo, Murilo Soares, Ailton Alves e Jorge Ferreira. Muito obrigado pela ajuda!

Agradeço aos meus colegas de trabalho Bruno Caio, Christiane Noronha, Priscila Medeiros, Juliana Maria, Renan Paulino e Lidiane Martins pelo apoio e ajuda na concretização deste trabalho. É muito bom trabalhar com vocês!

Agradeço aos membros da Banca Examinadora pelas contribuições dadas para melhorar este trabalho.

Agradeço aos demais professores do CPVSA: Elisangela Cabral, Lindomar Maria, Glauber Henrique e Aurélio Barros, pela compreensão da necessidade de um pouco mais de dedicação para a conclusão deste trabalho.

Agradeço a todos que fazem a Escola Estadual Monsenhor Raimundo Gurgel pelo apoio. Obrigado, companheiros!

*“Não é no silêncio que os homens se fazem, mas na
palavra, no trabalho, na ação-reflexão”.*

Paulo Freire

RESUMO

A eficiência no controle das plantas daninhas e o destino ambiental dos herbicidas com efeito residual depende das interações entre a molécula do pesticida e o solo. O conhecimento destes fatores é essencial para reduzir a contaminação ambiental e intoxicação a organismos não alvo. Dois experimentos foram realizados para avaliar as relações entre os atributos de diferentes solos e a sorção do herbicida diuron. No primeiro experimento, por meio de análise multivariada, definiram-se grupos de solos homogêneos e, posteriormente, intervalo de sorção e dessorção destes solos. No segundo experimento, analisamos se houve influência do pH, por meio da adição de calcário, nos processos de retenção do herbicida no solo, na sorção e dessorção do diuron. A avaliação da sorção em ambos os experimentos foi feita a partir da construção de isotermas de sorção com soluções do herbicida (0,2; 0,4; 0,73; 1,5; 3; 6 e 12 mg L⁻¹) preparadas em CaCl₂ 10 mmol L⁻¹ e adicionadas 10 mL a amostras de 2 g de solo para agitação. A dessorção foi avaliada pela construção das isotermas de dessorção a partir do recolhimento do sobrenadante dos tubos dos ensaios de sorção, aos quais foram adicionadas 10 mL da solução CaCl₂ 10 mmol L⁻¹ isenta de herbicida. Todos os experimentos foram realizados em triplicatas, utilizando-se sistema de cromatografia líquida de ultra alta eficiência. Os solos foram agrupados de acordo com a similaridade dos atributos físico-químicos em 4 grupos, sendo G3>G4>G2>G1 a ordem decrescente dos valores médios de sorção entre os grupos. Esta sequência de sorção coincide com a de matéria orgânica, sendo este o principal componente do solo responsável pela retenção do diuron. A sequência da dessorção foi contrária à de sorção, em virtude da redução da matéria orgânica. O aumento da alcalinidade dos solos foi proporcional à sorção do diuron, mesmo reduzindo parte da matéria orgânica. Este incremento na sorção ocorreu por liberação de sítios de adsorção nos coloides ou por precipitação do diuron com Ca⁺² ou Mg⁺². Conclui-se que a matéria orgânica é o principal atributo do solo que influencia os processos de retenção do diuron no solo e que o aumento do pH do solo, com o uso de calcário, aumentou a sorção devido à ocorrência da precipitação dos íons Ca²⁺ e Mg²⁺ com o herbicida.

Palavras-chaves: Impacto ambiental, pesticida, interação, sorção e dessorção.

ABSTRACT

Weed control efficiency and the environmental fate of herbicides depend on the interactions between the pesticide molecule and the soil. Knowledge of these factors is essential to increase weed control efficiency and reduce environmental contamination of these products. Two experiments were carried out to evaluate the relationship between sorption and desorption of the herbicide diuron and the attributes of different soils. In the first experiment, the multivariate analysis was used to define groups of homogeneous soils and, later, to define the range of sorption and desorption of these soils. In the second experiment, we analyzed the possible influence of pH, by the addition of limestone, on soil retention of the herbicide, sorption and desorption of diuron. The sorption isotherms were evaluated using the herbicide solutions (0.2, 0.4, 0.73, 1.5, 3.0, 6.0 and 12.0 mg L⁻¹) prepared in 10 mmol L⁻¹ CaCl₂ and added 10 mL to 2.00 g soil samples for stirring. Desorption was evaluated by the construction of the desorption isotherms from the supernatant collection of the sorption test tubes, to which 10 mL of the 10 mmol L⁻¹ NaCl solution of herbicide was added. All experiments were performed in triplicates using a high performance liquid chromatography system. Soils were grouped according to the similarity of physical-chemical attributes in 4 groups, with G3>G4>G2>G1 being the decreasing order of mean sorption values between groups. This sorption sequence coincides with that of organic matter, which is the main soil component responsible for diuron retention. The desorption sequence was contrary to sorption, due to the reduction of the organic matter. The increase of soil alkalinity increased the sorption of diuron, even reducing part of the organic matter. This increase in sorption occurred by the release of adsorption sites in the colloids or by precipitation of the diuron with Ca⁺² or Mg⁺². It is concluded that organic matter is the main attribute of the soil that influences the retention processes of diuron in the soil and that the increase of soil pH with the use of limestone increased the sorption due to the occurrence of precipitation of Ca⁺² ions and Mg⁺² with the herbicide.

Keywords: Environmental impact, pesticide, interaction, sorption and desorption.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1	– Cromatograma para a ausência (A) e presença (B) do diuron em soluções de CaCl_2	44
Figura 2	– Seletividade do método para uma amostra fortificada do diuron (a) em relação ao controle (b).....	44
Figura 3	– Linearidade do método em concentrações crescentes de diuron.....	45
Figura 4	– Dendrograma das amostras de solo em quatro grupos, produzido pelo método de Ward a partir das distâncias euclidianas, obtidas em função das variáveis pH, matéria orgânica, soma por bases e argila.....	48
Figura 5	– Curva de cinética da sorção do diuron nos quatro grupos de solos (G1, G2, G3 e G4).....	50
Figura 6	– Isotermas Freundlich da sorção do diuron nos quatro grupos de solos (G1, G2, G3 e G4).....	52
Figura 7	– Isotermas Freundlich da dessorção do diuron nos quatro grupos de solos (G1, G2, G3 e G4).....	54

CAPÍTULO II

Figura 1	– Curva de cinética da sorção do diuron em 7 diferentes solos sem e com aplicação de calcário. (a): LADT; (b): GX; (c): EF; (d): AV; (e): AVDT; (f): LVDA; (g): PAET.....	68
Figura 2	– Isotermas de Freundlich da sorção do diuron em 7 diferentes solos sem e com aplicação de calcário. (a): LADT; (b): GX; (c): EF; (d): AV; (e): AVDT; (f): LVDA; (g): PAET.....	70
Figura 3	– Isotermas de Freundlich da dessorção do diuron em 7 diferentes solos sem e com aplicação de calcário. (a): LADT; (b): GX; (c): EF; (d): AV; (e): AVDT; (f): LVDA; (g): PAET.....	73
Figura 4	– Concentração de diuron na solução aquosa contendo Ca^{+2} , Mg^{+2} e a mistura $\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$. Barras representam o intervalo de confiança das médias ao $p \leq 0,05$	76
Figura 5	– Cromatogramas do diuron em solução aquosa na ausência (a) e na presença dos cátions Ca (b) e Mg (B).....	77

Figura 6	–	Forma estrutural do diuron.....	77
Figura 7	–	Concentração de Ca^{+2} e Mg^{+2} em soluções aquosas contendo diuron (0,73 mg L ⁻¹). Barras representam o intervalo de confiança das médias ao $p \leq 0,05$. Os pontos 1; 2; 3; 4; 5 e 6 do eixo x, respectivamente, representam as concentrações 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 mmol L ⁻¹	78

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1	–	Locais de coletas das amostras de solos.....	39
Tabela 2		Características químicas das amostras de solo.....	40
Tabela 3		Características físicas das amostras de solo.....	41
Tabela 4		Coeficientes de correlação linear simples (r) entre atributos dos 27 solos.....	46
Tabela 5	–	Eixos fatoriais extraídos para atributos de solos e as respectivas cargas fatoriais, autovalores, variância total e acumulada e comunalidade.....	47
Tabela 6	–	Classificação das amostras nos grupos definidos pela análise de agrupamento e validados pela análise discriminante.....	49
Tabela 7	–	Média e desvio padrão dos Coeficiente de sorção, coeficiente de dessorção e atributos físicos e químicos para os grupos de solo formados a partir da análise de agrupamento segundo Ward.....	50
Tabela 8	–	Classificação dos grupos de solo (G1, G2, G3 e G4) quanto ao risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.....	55

CAPÍTULO II

Tabela 1	–	Características químicas das amostras após o período de incubação dos solos coletados em 7 locais da região Nordeste.....	63
Tabela 2	–	Características físicas das amostras após o período de incubação dos solos coletados em 7 locais da região do nordeste brasileiro.....	64
Tabela 3	–	Valores de K_{fs} , $1/n$, e R^2 da equação de Freundlich, ajustada para a sorção do diuron em 7 diferentes solos sem e com aplicação de calcário agrícola.....	71
Tabela 4	–	Hipóteses avaliadas, número de graus de liberdade, valores da estatística do teste qui-quadrado e Valor-P ao nível de 5% de probabilidade.....	72
Tabela 5	–	Valores de K_{fd} , $1/n$, e R^2 da equação de Freundlich, ajustada para a dessorção do diuron em 7 diferentes solos sem e com aplicação de calcário agrícola.....	74

Tabela 6	– Hipóteses avaliadas, número de graus de liberdade, soma de quadrados do resíduo, valores da estatística do teste qui-quadrado e Valor-P ao nível de 5% de probabilidade	75
----------	---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATP	Trifosfato de adenosina
NADPH ₂	Di-hidrogenofosfato de adenina dinucleótido nicotinamida
log	Logaritmo
pH	Potencial hidrogeniônico
CTC	Capacidade de troca de cátions
CO	Carbono orgânico
UHPLC	Cromatografia líquida de ultra alta eficiência
DAD	Detector arranjo de diodo
C ₁₈	Coluna de fase reversa
PVDF	difluoreto de polivinilideno
AC	Análise de <i>cluster</i>
AF	Análise fatorial
AD	Análise discriminante
MO	Matéria orgânica
GX	Gleissolo Háptico
AV	Argissolo Vermelho
LADT	Latossolo Amerelo Distrófico Típico
EF	Espodossolo Ferrihumilúvico
AVDT	Argissolo Vermelho Distrófico Típico
LVDA	Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico
PAET	Plintossolo Argilúvico Eutrófico Típico
SC	Sem calcário
CC	Com calcário

LISTA DE SÍMBOLOS

C4	Metabolismo vegetal tendo a enzima fosfoenolpiruvato como primária na fixação do CO ₂ .
C3	Metabolismo vegetal tendo a enzima ribulose 1,5 bifosfato, carboxilase, oxigenase como primária na fixação do CO ₂ .
K _{ow}	Constante de partição octanol-água
P _{ka}	Constante de dissociação eletrolítica
S	Solubilidade
PV	Pressão de vapor
K _H	Constante de Henry
K _{fs}	Constante de sorção
C _s	Concentração do herbicida sorvido ao solo;
C _{aq}	Concentração de herbicida na solução do solo em equilíbrio
K _{oc}	Constante de sorção normatizada
%	Porcentagem
1/n	Fator de linearização
C _m	Quantidade máxima de herbicida adsorvido
K ₁	Coefficiente de adsorção
C _e	Concentração de equilíbrio do herbicida na solução
g L ⁻¹	Grama por litro
g kg ⁻¹	Grama por quilograma
mg L ⁻¹	Miligrama por litro
Pa	Pascal
°C	Graus Celsius
DL ₅₀	Dose letal para cinquenta por cento animais testados
D1	Proteína transmembrana localizada entre o fotossistema II e o complexo citocromo B6f – possui sítios alvo dos herbicidas inibidores desse fotossistema.
Q _A	Plastoquinina A
Q _B	Plastoquinina B
cm	Centímetro
R ²	Coefficiente de determinação
CaCl ₂	Cloreto de cálcio

mmol L ⁻¹	Milimol por litro
μm	Micrômetro
mm	Milímetro
HCOOH	Ácido metanóico
μL	Mililitro
mL.min ⁻¹	Mililitro por minuto
nm	Manômetro
mL	Mililitro
g	Grama
g	Gravidade
p	Probabilidade
P	Fósforo
K	Potássio
Ca ⁺²	Cátion de cálcio
Mg ⁺²	Cátion de magnésio
Al ⁺³	Cátion de alumínio
H	Hidrogênio
Al	Alumínio
V	Saturação por base
m	Saturação por alumínio
Na ⁺	Cátion de sódio
G2	Grupo 2
G4	Grupo 4
G3	Grupo 3
G1	Grupo 1
K _d	Constante de dessorção
Zn ⁺²	Cátion de zinco
Ni ⁺²	Cátion de níquel
Cu ⁺²	Cátion de cobre
Co ⁺²	Cátion de cobalto
MgCl ₂	Cloreto de magnésio
X ²	qui-quadrado
Cl	Cloro

KCl	Cloreto de potássio
Ca	Cálcio
Mg	Magnésio
HCl	Ácido clorídrico
NaOH	Hidróxido de sódio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1	Manejo de plantas daninhas.....	19
2.1.1	Controle Químico.....	20
2.2	Propriedades físico-químicas dos herbicidas que interferem na sua interação com ambiente.....	21
2.2.1	Constante de Particção Octanol-Água(K_{ow}).....	21
2.2.2	Constante de Dissociação Eletrolítica (pK_a)	22
2.2.3	Solubilidade em Água (S).....	23
2.2.4	Pressão de Vapor (PV).....	23
2.2.5	Constante de Henry (K_H).....	24
2.3	Dinâmica de herbicidas no solo.....	24
2.3.1	Sorção e Dessorção de Herbicida	24
2.3.2	Transporte de Herbicida	27
2.3.3	Degradação de Herbicida	27
2.4	Diuron	28
2.4.1	Características Físicas e Químicas.....	28
2.4.2	Interação com as Plantas Daninhas.....	29
3	OBJETIVOS.....	31
3.1	Objetivo geral.....	31
3.2	Objetivos específicos.....	31
4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	31
5	CAPÍTULO I – ANÁLISE MULTIVARIADA NA DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL DO DIURON POR MEIO DE ESTIMATIVAS DA SORÇÃO E DESSORÇÃO EM SOLOS.....	35
6	CAPÍTULO II – EFEITO DO AUMENTO DO pH E DA ADIÇÃO DE Ca^{2+} e Mg^{2+} NOS PROCESSOS DE RETENÇÃO DO HERBICIDA DIURON EM DIFERENTES SOLOS.....	59
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	83

1 INTRODUÇÃO

O sistema de produção agrícola baseado no agronegócio requer grandes quantidades de insumos agrícolas para assegurar altos índices de produtividade. Dentre os insumos utilizados na agricultura, os pesticidas desenvolvem papel importante na agricultura moderna, por inibir a ação de plantas daninhas, microrganismos nocivos e insetos, causadores ou potencializadores de doenças que prejudicam o desenvolvimento das culturas e reduzem a qualidade e a quantidade da produção (PEDLOWSKI et al., 2012).

Os herbicidas representam uma das classes de agrotóxicos que desempenham a função de controlar o desenvolvimento das plantas daninhas em ambientes que causam prejuízos ao ser humano. Herbicidas correspondem a defensivos agrícolas de maior consumo no sistema agrícola vigente, em virtude da sua grande eficiência em eliminar ou controlar o desenvolvimento das plantas daninhas quando comparado aos demais métodos de manejo das plantas daninhas (QUEIROZ et al., 2010).

O uso destes agroquímicos requer a presença de um corpo técnico qualificado para a prescrição de doses seguras, já que vários problemas podem ser causados pelo seu uso incorreto, como os danos causados à fauna e à flora do solo, contaminação das águas superficiais e subterrâneas, os prejuízos causados à saúde humana e o efeito *carryover*, que corresponde às injúrias causadas pelo residual do herbicida às culturas em sucessão (LIU et al., 2010).

Os herbicidas são substâncias exógenas ao meio ambiente, por isso a importância de estudá-los para compreender seu comportamento na natureza e minimizar os efeitos negativos que sua presença pode causar aos ecossistemas naturais. Os estudos da dinâmica de um herbicida no solo são realizados por meio de ensaios de estimativa da sorção, dessorção, lixiviação e persistência (RUBIO-BELLIDO et al., 2018). Sorção é um processo geral, relacionado à capacidade do solo em capturar as moléculas dos agrotóxicos, deixando-as indisponíveis na solução do solo (SILVA et al., 2014). Uma vez sorvido, o herbicida pode sofrer um processo chamado dessorção, que é o retorno, para a solução do solo, do produto antes sorvido.

O movimento da molécula do herbicida no perfil do solo está diretamente ligado aos processos de sorção e dessorção, pois ambos são dependentes das características físico-químicas do herbicida e dos atributos do solo (SILVA et al., 2014). Este movimento é denominado lixiviação, a qual, em ocorrência excessiva, além de reduzir a eficiência do herbicida no controle das plantas daninhas, pode permitir que o herbicida contamine águas superficiais e subterrâneas, tendo como consequência sério impacto ambiental (INOUE et al.,

2003). A persistência dos herbicidas no solo varia com sorção, lixiviação e degradação e/ou transformação biológica, visto que esses fatores regulam a concentração, o fluxo e o tempo de permanência destas moléculas na solução do solo (SILVA et al., 2014).

O herbicida diuron (N-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilureia) tem sido amplamente utilizado no controle de plantas daninhas em diversas culturas, sendo o algodão e a cana-de-açúcar as principais. Por serem culturas que se encontram bem estabelecidas em todo o território brasileiro, a utilização do herbicida é considerada generalizada (PEDLOWSKI et al., 2012).

O uso elevado do diuron, principalmente nas áreas cultivadas com cana-de-açúcar, em geral próximas do litoral, onde o lençol freático é menos profundo, pode ser muito perigoso, pois este herbicida é um contaminante potencial do meio ambiente quando usado em desacordo com as doses recomendadas. Contudo, são poucos os estudos que mostram os efeitos de sua interação com o ambiente, uma vez que seu comportamento no solo não é fixo, muda dependendo das características físico-químicas do solo. Como seu uso é corrente no controle de plantas daninhas na agricultura, estudos aprofundados descrevendo a dinâmica deste herbicida no ambiente são de extrema relevância (MATTOS; FERRETTI FILHO, 2000; ROCHA et al., 2013b).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Manejo de plantas daninhas

Durante o ciclo de produção das culturas, são vários fatores que podem prejudicar o desenvolvimento e a produtividade da lavoura, destacando-se as doenças, os microrganismos nocivos, os insetos e as plantas daninhas (todos os vegetais que causam algum tipo de prejuízo ao ser humano). Estas quando se desenvolvem na área cultivada causam perdas à cultura, pois competem pelos mesmos recursos minerais limitantes do meio ambiente, como nutrientes, luz, espaço e água, afetando o crescimento das plantas, aumentando o custo de produção e prejudicando a qualidade e a quantidade dos produtos colhidos. Além disso, potencializam as interações negativas causados pelas pragas que habitam a área agricultável (CHRISTOFFOLETI et al., 2005; BARELA; CHRISTOFFOLETI, 2006).

As plantas daninhas de porte herbáceo, em sua maioria, apresentam ciclo fotossintético C4, característica importante que lhes permite desenvolvimento rapidamente em ambientes de clima tropical quando comparadas com as de ciclo C3. Sua grande agressividade competitiva se deve à maior habilidade em aproveitar os recursos naturais existentes na área plantada:

conseguem metabolizar em média duas vezes mais nitrogênio, 1,6 vezes mais fósforo, 3,5 vezes mais potássio, 7,6 vezes mais cálcio e 3,3 vezes mais magnésio do que as plantas em geral. A grande desvantagem na competição se deve em grande medida à enorme população infestante que possibilita uma concorrência desleal na absorção de nutrientes (LORENZI, 2014).

A mato-competição causa grandes impactos negativos às culturas. O controle de plantas daninhas é de extrema importância para que a cultura possa se desenvolver com todo o seu potencial. O manejo de plantas daninhas requer inicialmente o levantamento das espécies presentes no local, dando ênfase às infestantes que se encontram com maior frequência na lavoura, e a partir destas informações coletadas é possível escolher o melhor modo para intervir contra as ações negativas dessas plantas. Entre os métodos de controle atualmente difundidos no Brasil, os meios mecânicos, físicos, químicos ou integrados se destacam (CHRISTOFFOLETI et al., 2005; KUVA et al., 2007).

2.1.1 Controle Químico

O controle químico é realizado por meio da aplicação de herbicida de pré-emergência e pós-emergência. Quando aplicados em doses corretas em função das características físico-química do herbicida e as das condições edafoclimáticas, estas substâncias matam ou retardam o crescimento das plantas daninhas e seu efeito residual no ambiente é minimizado. A principal vantagem deste tipo de controle é a economia de mão de obra. A eliminação do mato dos milhares de hectares cultivadas no Brasil usando capina demandaria grande contingente de pessoas. Sendo assim, a relativa rapidez da aplicação dos herbicidas interessa aos produtores e os resultados são obtidos em um intervalo de tempo muito menor (PITELLI, 1987; OLIVEIRA JÚNIOR, 2011).

O controle químico é o mais utilizado atualmente para combater as espécies daninhas que se encontram nas áreas cultivadas do Brasil, devido à sua larga eficiência em eliminar o mato quando comparado com os outros meios de controle (ANDRADE et al., 2010). Para que o resultado obtido após a aplicação do herbicida seja satisfatório, além da escolha certa do produto, o agricultor deve atentar às técnicas de aplicação. Essa inclui a regulação correta do aparelho de pulverização e as características ambientais no momento da aplicação (CHRISTOFFOLETI et al., 2005).

A necessidade de aumento das áreas de cultivo foi atendida pela intensificação do uso do controle químico de plantas daninhas. Contudo, sua utilização incorreta pode provocar uma série de problemas ambientais, como a contaminação de recursos hídricos, principalmente no

caso de moléculas com alta movimentação no perfil do solo, elevada persistência, alta solubilidade em água e baixa sorção nos colóides do solo (MOURA; FRANCO; MATALLO, 2008). Os herbicidas que possuem longo período residual causam grandes prejuízos aos ecossistemas naturais e injúrias em culturas em sucessão, fenômeno conhecido como *carryover* (ALONSO; OLIVEIRA JÚNIOR; CONSTANTIN, 2013).

2.2 Propriedades físico-químicas dos herbicidas que interferem na sua interação com o ambiente

Mesmo sendo um processo muito complexo, o uso de herbicida se destaca como a forma mais eficiente de minimizar as ações negativas impostas pelas plantas daninhas porque o resultado final envolve a interação de diversos componentes; solo, clima, cultura, manejo, herbicidas (características físico-químicas, mecanismo de ação, doses) e as plantas daninhas (população, densidade, propagação e estágio), que se relacionam durante o período de produção (KUVA et al., 2008; MARTINS et al., 2010).

Conhecer as propriedades físicas e químicas dos herbicidas é importante, pois juntamente às características do solo e da planta, pode-se estimar seu comportamento no meio ambiente, bem como sua eficácia. As principais características relacionadas à dinâmica dos herbicidas são constante de partição octanol-água (K_{ow}), constante de dissociação eletrolítica (pK_a), solubilidade em água (S), pressão de vapor (PV) e constante de Henry (K_H).

2.2.1 Constante de Partição Octanol-Água (K_{ow})

Característica que indica a afinidade que a molécula do herbicida tem com as fases orgânica e inorgânica do meio em que está inserida. Segundo Christoffoleti et al. (2008), esta propriedade reflete a intensidade das interações que ocorrem entre moléculas do herbicida com a fase apolar (octanol) ou polar (água). O K_{ow} classifica os herbicidas em lipofílicos e hidrofílicos, seu valor é adimensional e expresso na forma logarítmica ($\log K_{ow}$).

O valor de K_{ow} é calculado pela equação:

$$K_{ow} = \frac{C_{n-octanol}}{C_{aquosa}}$$

na qual:

K_{ow} é Constante de partição octanol-água;

$C_{n\text{-octanol}}$ é concentração na fase n-octanol (apolar);

C_{aquosa} é concentração na fase aquosa (polar).

A polaridade de um herbicida é importante, pois interfere na penetração de suas moléculas pela cutícula da folha, sendo os herbicidas lipofílicos mais facilmente absorvidos. Esta característica também influencia nos processos de sorção e dessorção na matriz do solo, sendo os hidrofílicos menos retidos pela fração orgânica do solo, ficando em maior concentração na solução, ao passo que os lipofílicos são mais sorvidos pelos constituintes do solo (SILVA; VIVIAN; OLIVEIRA JÚNIOR, 2006).

Wang et al. (2015) verificaram que a sorção dos herbicidas do grupo das fenilureias se relaciona com os valores de K_{ow} . Nesse estudo, foi avaliada a retenção destes herbicidas em *biochar*, mostrando que o maior valor da constante adsorção foi alcançado para o linuron, herbicida mais lipofílico do que diuron e monuron. Esse fato demonstra a ocorrência de interações mais fortes entre os herbicidas apolares e a matéria orgânica solo.

2.2.2 Constante de Ionização Eletrolítica (pKa)

A constante de ionização eletrolítica de um herbicida classifica estas substâncias em iônicas (pKa diferente de zero) e não-iônicas (pKa igual a zero). As formas não-iônicas, independentemente do pH da solução, possuem suas moléculas mantendo sua estrutura molecular (PETTER et al., 2016), ao passo que os herbicidas iônicos, dependendo do pH do meio, podem perder ou ganhar próton, sendo classificados em ácidos fracos ou bases fracas, respectivamente (CARVALHO, 2013).

Quando o pKa de um herbicida, seja ele ácido fraco ou base fraca, for igual ao pH do solo, metade das moléculas estará na forma ionizada. O aumento do pH do solo em relação ao valor do pKa deixa as moléculas dos herbicidas ácidos fracos predominantemente na forma aniônica, sendo menos retidas pelo solo. Nos herbicidas bases fracas, as moléculas ficam preferencialmente na forma neutra, sendo menos atraídas pelo solo (SILVA; VIVIAN; OLIVEIRA JÚNIOR, 2006).

Trabalho realizado por Deng et al. (2017) demonstrou que a sorção do atrazina, herbicida base fraca, foi reduzida com o aumento do pH da solução do solo, este fato ocorre por existir maior quantidade de atrazina na forma molecular. Kraemer et al. (2009) destacaram que os herbicidas do grupo das imidazolinonas, como o imazapic e o imazaquin, classificados como ácidos fracos, têm suas constantes de sorção reduzidas com a diminuição da acidez da

solução do solo, em virtude do aumento da quantidade de moléculas na forma aniônica, que são repetidas pelas cargas negativas da matriz do solo.

2.2.3 Solubilidade em Água (S)

Segundo Silva, Vivian e Oliveira Júnior (2006), a solubilidade de um herbicida em água corresponde à quantidade máxima de herbicida que se consegue dissolver em uma quantidade padrão de água pura em determinadas condições de temperatura e pressão. A solubilidade do herbicida indica a quantidade de suas moléculas disponibilizadas na solução do solo, sendo a solubilidade um dos parâmetros mais importantes na dinâmica de um herbicida no meio ambiente.

Herbicidas polares apresentam alta solubilidade em água, permanecendo em altas concentrações na solução, podendo ser absorvidas pelas plantas e maximizar sua bioatividade. De forma geral, dependendo do regime pluviométrico, estes herbicidas apresentam grande tendência de serem transportados por lixiviação ou escoamento superficial e contaminarem mananciais (DECHENE et al., 2014). Por outro lado, herbicidas apolares são menos solúveis em água, sendo fortemente atraídos pelos colóides do solo, reduzindo sua concentração na solução. Os herbicidas lipofílicos, por serem menos solúveis, também tendem a ser menos lixiviados e, por estarem mais retidos pelo solo, são persistentes (WANG; KELLER, 2009).

Estudo realizado por El-Nahhal e Hamdona (2017) mostrou que o potencial de movimentação dos herbicidas alaclor e diuron no perfil do solo está relacionado às suas solubilidades, sendo que o alaclor foi considerado herbicida móvel e o diuron com pouca movimentação no perfil do solo, comportamentos que seguem a tendência hidrofílica do alaclor e hidrofóbica do diuron.

2.2.4 Pressão de Vapor (PV)

É a pressão exercida pelo vapor do herbicida quando em equilíbrio com o líquido. A pressão de vapor é uma medida da capacidade de volatilização do herbicida, ou seja, expressa a tendência que as moléculas do pesticida têm de serem perdidas para a atmosfera na forma de gás. A deriva é uma forma de transporte de herbicida intensificada para compostos com altas PV (CHRISTOFFOLETI et al., 2008).

Fatores ambientais, como altas temperaturas e baixa umidade relativa do ar, potencializam a ocorrência da volatilização. Segundo Oliveira e Brighenti (2011), herbicidas

com pressão de vapor inferior a 10^{-8} mm Hg à temperatura ambiente são considerados não-voláteis; para valores de PV maiores que 10^{-4} , são considerados voláteis e quando a PV corresponder a um valor entre 10^{-8} e 10^{-4} , o herbicida existirá nas duas fases.

2.2.5 Constante de Henry (K_H)

Constante físico-química do herbicida que permite estimar sua concentração nas fases gasosa e líquida, ou seja, é o coeficiente de partição entre ar e a água (solução do solo). A constante de Henry pode ser usada para indicar o potencial de volatilização do herbicida, pois quando assume valores altos, indica sua maior tendência de ser volátil (SILVA; VIVIAN; OLIVEIRA JÚNIOR, 2006).

2.3 Dinâmica de herbicidas no solo

Os herbicidas aplicados para inibir as ações negativas impostas pelas plantas daninhas não são totalmente absorvidos pelas plantas alvo, sendo uma pequena fração de fato absorvida, a maior parte fica dispersa no meio ambiente, sendo o solo o maior receptor destas substâncias, seja quando pulverizadas diretamente no solo ou na parte aérea das plantas (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011). Segundo Silva, Vivian e Oliveira Júnior (2006), quando os herbicidas entram em contato com o solo, passam a sofrer ações de redistribuição e de degradação, sendo seu comportamento descrito pelos processos de retenção, transformação e transporte.

2.3.1 Sorção e Dessorção do Herbicida

O processo de retenção ocorre quando as moléculas do herbicida aderem às partículas do solo, tornando-as indisponíveis para serem absorvidas pelas plantas, sementes ou microrganismos. Para haver sorção, é necessário que exista afinidade entre as partículas do solo e do herbicida. As principais forças que governam estas interações solo/herbicida são as ligações de hidrogênio, ligações de Van der Waals, ligações eletrostáticas e ligações de coordenação (SILVA; VIVIAN; OLIVEIRA JÚNIOR, 2006).

A sorção de herbicida no solo é um processo geral de dispersão destes pesticidas no ambiente, que pode ocorrer por precipitação (formação de precipitados entre as moléculas do herbicida e as partículas argilominerais do solo por meio de ligações covalentes), absorção (as moléculas de herbicida são absorvidas pelas plantas) e adsorção (retenção das moléculas do

herbicida na fase sólida do solo). Quando adsorvido, o herbicida fica indisponível na solução do solo, e quando este caso de sorção ocorre com grande intensidade, a eficiência do herbicida pode ser comprometida (CARVALHO, 2013).

Na adsorção, as estruturas químicas das moléculas dos herbicidas não são alteradas. O fato de ser um processo geralmente reversível caracteriza a dessorção, que é o retorno do herbicida à solução do solo, tornando-se disponível, podendo ser absorvido, lixiviado ou prontamente degradado. Os processos de sorção e dessorção são dinâmicos e podem ocorrer simultaneamente. Contudo, podem ocorrer situações em que a reversibilidade não é possível. Nesse caso, as moléculas do herbicida não retornam à solução do solo, permanecendo retidas, caracterizando o fenômeno de resíduo ligado (CHRISTOFFOLETI et al., 2008).

A ocorrência da adsorção depende do grau de interação entre as propriedades do solo e do herbicida. De acordo com Silva, Vivian e Oliveira Júnior (2006), as principais propriedades do solo que influenciam na sorção são a CTC (capacidade de troca de cátions), pH, matéria orgânica, mineralogia e a área superficial das partículas coloidais da fração argila, ao passo que solubilidade, polaridade, coeficiente de partição octanol-água, capacidade de dissociação eletrolítica, pressão de vapor e constante de Henry são as principais características físico-químicas dos herbicidas que afetam sua retenção no solo (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

A sorção dos herbicidas pode ser estimada por meio do coeficiente de sorção (K_{fs}), representado pela equação:

$$K_{fs} = \frac{C_s}{C_{aq}}$$

onde:

K_{fs} é o coeficiente de sorção;

C_s é a concentração do herbicida sorvido ao solo;

C_{aq} é a concentração que permanece na solução do solo depois de atingido o equilíbrio.

De forma geral, a sorção dos herbicidas está associada à quantidade de matéria orgânica presente no solo (PETTER et al., 2016). Dessa forma, tem-se corrigido o valor de K_{fs} em função do teor de carbono orgânico conforme a equação:

$$K_{oc} = \frac{100 K_{fs}}{\% CO}$$

em que:

K_{oc} é a constante de sorção normalizada;

K_{fs} é o coeficiente de sorção;

% CO é o percentual de carbono orgânico presente no solo.

O % CO é obtido dividindo a porcentagem de matéria orgânica por 1,72. A retenção de herbicida pelo solo é representada por meio de isotermas de sorção, capazes de estabelecer as relações entre as concentrações em solução e na fase sólida. Sua elaboração é feita pela determinação do valor de K_{fs} em várias concentrações iniciais do herbicida na solução (SILVA; VIVIAN; OLIVEIRA JÚNIOR, 2006). Sendo os modelos de Freundlich e o de Langmuir os mais utilizados para descrever este fenômeno.

O modelo de Freundlich é baseado em ajuste empírico que considera alta afinidade entre o herbicida e o solo nos instantes iniciais de contato, e conforme a ocupação dos sítios de adsorção vai ocorrendo, o acesso aos remanescentes torna-se difícil, por haver redução da energia de interação, em virtude da ocupação da superfície do material adsorvente. O valor de K_f é calculado pela equação:

$$[C_s] = K_{fs} [C_{aq}]^{1/n}$$

na qual:

C_s é a concentração do herbicida sorvido ao solo;

K_{fs} é o coeficiente de adsorção;

C_{aq} é a concentração de herbicida na solução do solo em equilíbrio;

$1/n$ é o fator de linearização responsável por determinar a intensidade da adsorção.

A equação de Langmuir define que o material adsorvente apresenta quantidade fixa de sítios adsorptivos, e que cada um destes interage com uma molécula do pesticida, até a adsorção máxima.

$$[C_s] = [C_m] \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e}$$

onde:

C_s é a quantidade de herbicida adsorvido;

C_m é a quantidade máxima de herbicida adsorvido;

C_e é a concentração de equilíbrio do herbicida na solução;

K_1 é o coeficiente de adsorção.

O tempo necessário para ocorrer a estabilização da sorção de um herbicida no solo é variável em virtude da complexidade do processo, apresentando três etapas de acordo com a mudança da concentração da solução. Primeiramente, ocorre a difusão do pesticida na interface do solo, geralmente em poucos minutos. O segundo momento é caracterizado pela movimentação do pesticida entre os estados sólido/líquido, podendo ocorrer em horas ou demorar dias para que o equilíbrio seja atingido. A terceira etapa é bastante lenta, sendo conhecida como “reação de envelhecimento” (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

2.3.2 Transporte de Herbicida

Quando atingem o solo, os herbicidas podem ser transportados da área de aplicação para locais distantes das plantas alvo, sendo a água e o ar os dois principais meios condutores para a sua propagação na natureza. Segundo Silva, Vivian e Oliveira Júnior (2006), o transporte de herbicida no solo é dividido em escoamento superficial, volatilização e lixiviação. O escoamento pode ser superficial (*run-off*), que consiste no carreamento lateral de herbicida no solo, ou sub-superficial (*run-in*), que é o escoamento dentro do perfil do solo. A intensidade das chuvas é o principal componente ambiental para intensificar o processo de transporte superficial.

A volatilização é o processo de mudança de estado físico do herbicida presente na solução do solo para a forma de vapor. Fatores ambientais, como elevadas temperaturas, solos úmidos, baixa umidade relativa do ar, além das características físico-químicas do herbicida, solubilidade em água, pressão de vapor e constante de Henry potencializam a volatilização. Depois de ser volatilizado, o herbicida pode ser transportado pelo ar e atingir áreas não alvo, causando deriva (CARVALHO, 2013).

O movimento descendente dos herbicidas ao longo do perfil do solo, pela água da chuva ou de irrigação que infiltra pelos poros do solo, é denominado lixiviação (GUERRA et al., 2016). Conforme Silva, Vivian e Oliveira Júnior (2006), a intensidade da lixiviação dos herbicidas no solo é regulada tanto pela sorção, que dita a concentração do soluto na solução do solo, quanto pelo tempo de meia-vida, que exprime sua persistência.

2.3.3 Degradação de Herbicida

As transformações que ocorrem nas moléculas dos herbicidas que atingem o solo e a água, degradando em metabólitos secundários ou mesmo até sua completa mineralização,

ocorrem por intervenção de fatores físicos, químicos e biológicos (INOUE et al., 2008). A degradação química ocorre por intermédio de uma série de reações que modificam estruturalmente a molécula do herbicida, gerando um novo composto que pode ter ou não ação herbicida (ROMAN et al., 2007).

A degradação biológica dos herbicidas ocorre pela intervenção da microbiota do solo, que passa a metabolizar as moléculas dos herbicidas, transformando-as em subprodutos atóxicos ou modificando seu leque de toxicidade (ROMAN et al., 2007; BRUM; FRANCO; SCORZA JÚNIOR, 2013).

Quando estão próximas da superfície do solo, as moléculas de herbicidas ficam sujeitas a receber intensa radiação solar, em especial a ultravioleta, as quais, ao serem absorvidas, deixam as moléculas com elevados níveis de energia promovendo instabilidade no composto, podendo haver quebra de ligações e formação de novos compostos. Este tipo de degradação desencadeada pela ação da luz é chamado fotodecomposição ou fotólise (CARVALHO, 2013).

2.4 Diuron

2.4.1 Características Físicas e Químicas

O diuron N-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilureia é um herbicida pertencente ao grupo das ureias substituídas, comercializado na forma de suspensão concentrada (500 g L⁻¹), granulado dispersível (900 g kg⁻¹) e grânulos dispersíveis em água (800 g kg⁻¹), como também na forma de mistura com outros herbicidas (hexazinone, paraquat e o bromacil) em várias combinações de concentrações distintas (AGROFIT, 2018).

O diuron é um herbicida pouco lixiviável por apresentar baixa solubilidade em água (42 mg L⁻¹) e por ter alto índice de adsorção, principalmente para solos com alto teor de matéria orgânica e argila (HERTWIG et al., 1977). Estes fatores contribuem para que este herbicida tenha longo período residual. Segundo Rocha et al. (2013a), o tempo de meia vida para este herbicida pode chegar até aos 91 dias, variando em função dos atributos do solo, o que pode limitar o uso da área para o cultivo de espécies sensíveis em sucessão. Esta substância química apresenta pressão de vapor de $9,2 \times 10^{-6}$ Pa (25 °C), sendo classificada como não volátil, exceto quando submetida a condições quentes e secas durante vários dias, quando é necessário tomar algumas precauções para evitar sua dispersão no meio ambiente, como a incorporação no solo ou uso de formulações granuladas (SAAD, 1978). Sua dose letal para 50 % dos ratos testados (DL₅₀) é da ordem de 1,02 g kg⁻¹ de peso vivo do animal (DA SILVA SIMÕES et al., 2017).

O diuron é classificado como herbicida não-iônico ($pK_a = 0$), logo não troca prótons com a solução do solo. Com polaridade intermediária, o comportamento do diuron na solução do solo pode ser influenciado pelo pH do meio, conteúdo de matéria orgânica e tipos de argilominerais (PETTER et al., 2016). Solos com pH mais elevados tendem a sorver mais o diuron, limitando sua disponibilidade para absorção pelas plantas ou decomposição pela população microbiana, favorecendo, assim, sua persistência (ROCHA et al., 2013a). O diuron apresenta $\log K_{OW}$ igual a 2,87, indicando mais afinidade da molécula pela fase apolar do sistema solo/água, direcionando-o para ser retido preferencialmente pela parte orgânica ou mineral do solo (CEDERLUND; BÖRJESSON; STENSTRÖM, 2017).

2.4.2 Uso do Diuron na Agricultura

O diuron é de grande importância na produção agrícola mundial, pois atua combatendo tanto espécies daninhas monocotiledôneas quanto dicotiledôneas. É recomendado para aplicação nas culturas do algodão, café, cana-de-açúcar, citros, alfafa, abacaxi, alho, chá, pimenta-do-reino, banana e videira (AGROFIT, 2018). Seu uso não se limita à agricultura: ele também pode ser usado na eliminação de plantas daninhas que estejam prejudicando a visualização em acostamento e trevos rodoviários, na malha ferroviária, em pátios de indústrias, em canais de irrigação, entre outros (HERTWIG et al., 1977).

O diuron tem um vasto leque de ação no controle das plantas daninhas, combatendo tanto as de folhas largas quanto as de folhas estreitas. *Amarantusspp* (Carurús), *Bidens pilosa* (Picão preto), *Brachiaria plantaginea* (Capim-mermelado ou papuã), *Brassica campestris* (Mostarda-branca), *Commelina spp* (Trapoeiraba), *Convolvulus spp* (Campinha), *Cynodondactylon* (Grama-seda), *Digitaria sanguinalis* (Capim-colchão ou milhã), *Echinochloa spp* (Capim-arroz), *Eleusine indica* (Capim-pé-de-galinha), *Galinsoga parviflora* (picão branco ou fazendeiro), *Hordeum spp* (Capim-rabo-de-raposa), *Melinis minutiflora* (Capim-gordura), *Portulacca oleracea* (Beldroega), *Rhynchelytrum roseum* (Capim-favorito), *Sida spp* (Guanxumas), *Solanum nigrum* (Maria-preta) e *Sorghum halepense* (Capim-massambará) compreendem o conjunto das principais plantas daninhas controladas pelo diuron (HERTWIG et al., 1977; RODRIGUES; ALMEIDA, 2011).

O mecanismo de ação do diuron envolve o bloqueio do transporte de elétrons entre os fotossistemas II e I, interrompendo a fotossíntese. Seu modo de ação corresponde ao conjunto de reações metabólicas que ocorrem na planta quando as moléculas do herbicida se ligam à proteína D1 do fotossistema II, impedindo o transporte de elétrons de plastoquinina Q_A para a

plastoquinona Q_B. Este acontecimento impede a absorção de gás carbônico e a produção de ATP e NADPH₂, fundamentais para o crescimento da planta. Porém, a morte das plantas não é ocasionada de imediato pela paralização da fotossíntese, mas pela peroxidação dos lipídios e das proteínas por formas reativas de oxigênio, que desintegram rapidamente as membranas das células e das organelas, levando-as a morte (CHRISTOFFOLETI et al., 2008; OLIVEIRA JÚNIOR, 2011).

Sua aplicação pode ser feita tanto em pré-emergência, após o plantio, quanto em pós-emergência, mediante pulverização em culturas tolerantes ou em jato dirigido em culturas susceptíveis, tendo a preocupação de evitar que o herbicida cause injúrias à cultura de interesse. A pós-emergência pode ser inicial, quando a cultura apresentar 2 a 4 folhas para as dicotiledôneas e até o perfilhamento para as gramíneas, ou tardia, quando a cultura tiver de 4 a 8 folhas para as dicotiledôneas e 1 a 4 perfilhos para as gramíneas (SAAD, 1978; LORENZI, 2014).

As moléculas do diuron são absorvidas tanto pelo sistema radicular, como pelas folhas, sua translocação ocorre pelo xilema e os sintomas de sua fitotoxicidade se iniciam com tonalidade verde-claro nas folhas, ficando posteriormente necróticas (RODRIGUES; ALMEIDA, 2011). A degradação desse herbicida é prioritariamente pela ação da população microbiana presente no solo (VILLAVERDE et al., 2017). Este processo também pode ocorrer por fotodegradação, sendo necessária, nesse caso, a exposição do produto à luz solar por vários dias (SEVERINO et al., 2006).

Para determinar a quantidade de diuron a ser aplicada na área de interesse, deve-se levar em consideração a cultura presente, pois para cada tipo de vegetal existe uma recomendação adequada na dose para inviabilizar o desenvolvimento das plantas daninhas, e que este valor também varia em função do período de aplicação, pré-emergência ou pós-emergência, já que pode haver espécies cultivadas resistentes a certa dose deste herbicida. Também é importante levar em consideração as características físicas, químicas e biológicas do solo, pois estes fatores podem limitar a disponibilidade desta substância na solução do solo e prejudicar a eficiência do produto (HERTWIG et al., 1977; MUSUMECI et al., 1995).

O uso em excesso do diuron pode ocasionar uma série de problemas ambientais, como a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, comprometendo a vida dos ecossistemas de forma geral, a eliminação da população microbiana, seleção de espécies resistentes ao herbicida, que podem exigir doses maiores para seu controle. As ocorrências destes fenômenos prejudicam a qualidade dos produtos colhidos e dificultam sua comercialização, podendo ainda ocasionar problemas na saúde das pessoas quando ocorre acumulação ao longo da cadeia

alimentar, o que é mais visível quando os períodos de carência não são respeitados (INOUE et al., 2010; ABATE; DOLATTO, 2012).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar os processos de retenção do herbicida diuron em solos representativos de áreas agrícolas do Brasil.

3.2 Objetivos específicos

Avaliar a sorção e a dessorção do herbicida diuron em diferentes solos brasileiros, por cromatografia líquida de ultra alta eficiência;

Analisar a correlação entre a sorção e dessorção do herbicida diuron com os atributos de solos brasileiros;

Verificar a influência dos íons de cálcio e de magnésio nos processos de sorção e de dessorção do diuron em solos.

4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABATE, G.; DOLATTO, R. G. Sorção de diuron em minerais da fração argila. **Quim. Nova**, São Paulo-SP, v. 35, n. 7, p. 1312-1317, 2012.

AGROFIT. **Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários**. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons>. Acesso em: 09 jan. 2018.

ALONSO, D. G.; OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J. Potencial de carryover de herbicidas com atividade residual usados em manejo outonal. In: CONSTANTIN, J.; OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; OLIVEIRA NETO, A. M. (org.). **Buva: Fundamentos e recomendações para manejo**. Curitiba: Omnipax, 2013. p. 91-104.

ANDRADE, S. R. B. et al. Sorção e dessorção do ametryn em Argissolo Vermelho-Amarelo e Latossolo Vermelho-Amarelo com diferentes valores de pH. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. 1, p. 177-184, 2010.

BARELA, J. F.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Seletividade de herbicidas aplicados em pré-emergência da cultura da cana-de-açúcar (RB867515) tratada com nematicidas. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 24, n. 2, p. 371-378, 2006.

BRUM, C. S.; FRANCO, A. A.; SCORZA JÚNIOR, R. P. Degradação do herbicida sulfentrazone em dois solos de Mato Grosso do Sul. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande-PB, v. 17, n. 5, p. 558-564, 2013.

CEDERLUND, H.; BÖRJESSON, E.; STENSTRÖM, J. Effects of a wood-based biochar on the leaching of pesticides chlorpyrifos, diuron, glyphosate and MCPA. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 28-34, 2017.

CARVALHO, L. B. **HERBICIDA**. 1ª ed. Editado pelo autor: Lages-SC, 2013.

CHRISTOFFOLETI, P. J. et al. Manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar: novas moléculas herbicidas. **II Simpósio de Tecnologia de Produção de Cana-de-Açúcar, Piracicaba. Palestras**. Piracicaba: ESALQ/POTAFOS, 2005.

CHRISTOFFOLETI et al. **Comportamento dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. 1ª ed. Basf S.A.: Piracicaba-SP, 2008.

DA SILVA SIMÕES, M. et al. The metabolic effects of diuron in the rat liver. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 54, p. 53-61, 2017.

DECHENE, A. et al. Sorption of polar herbicides and herbicide metabolites by biochar-amended soil. **Chemosphere**, v. 109, p. 180-186, 2014.

DENG, H. et al. Influence of biochar amendments to soil on the mobility of atrazine using sorption-desorption and soil thin-layer chromatography. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 381-390, 2017.

EL-NAHHAL, Y.; HAMDONA, N. Adsorption, leaching and phytotoxicity of some herbicides as single and mixtures to some crops. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 22, p. 17-25, 2017.

GUERRA, N. et al. Potencial de lixiviação de herbicidas utilizados na cultura da cana-de-açúcar. **Campo Digital**, Campo Mourão-PR, v. 11, n. 1, p. 42-53, 2016.

HERTWING, K. V. et al. **Manual de Herbicida Desfolhantes, Dessecantes e Fitoreguladores**. 1ª ed. São Paulo: Agronômica Ceres, 1977.

INOUE, M. H. et al. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no Estado do Paraná. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 21, n. 2, p. 313-323, 2003.

INOUE, M. H. et al. Lixiviação e degradação de diuron em dois solos de textura contrastante. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 30, n. 5, p. 631-638, 2008.

INOUE, M. H. et al. Potencial de lixiviação de herbicidas utilizados na cultura do algodão em colunas de solo. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. 4, p. 825-833, 2010.

- KRAEMER, A. F. et al. Environmental fate of imidazolinone herbicides: a review. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 27, n. 3, p. 629-639, 2009.
- KUVA, M. A. et al. Fitossociologia de comunidades de plantas daninhas em agroecossistema cana-crua. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 25, n. 3, p. 501-511, 2007.
- KUVA, M. A. et al. Padrões de infestação de comunidades de plantas daninhas no agroecossistema de cana-crua. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 26, n. 3, p. 549-557, 2008.
- LIU, Y. et al. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1, p. 462-468, 2010.
- LORENZI, H. **Manual de identificação e controle de plantas daninhas: plantio direto e convencional**. 7ª ed. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, 2014.
- MARTINS, D. et al. Seletividade de herbicidas em variedades de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. especial, p. 1125-1134, 2010.
- MATTOS, K. M. C.; FERRETTI FILHO, N. J. Desenvolvimento econômico versus desenvolvimento sustentável. In: **Proceedings of the 3. Encontro de Energia no Meio Rural**. 2000.
- MOURA, M. A. M.; FRANCO, D.A.S.; MATALLO, M.B. Impacto de herbicidas sobre os recursos hídricos, **Revista Tecnologia & Inovação Agropecuária**, São Paulo-SP, v. 9, n. 17, p. 142-151, 2008.
- MUSUMECI, M. R. et al. Degradação do diuron-¹⁴C em solo e em plantas de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*). **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 30, n. 6, p. 775-778, 1995.
- OLIVEIRA JÚNIOR, R. S. Mecanismos de ação de herbicidas. In: OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (org.). **Biologia e Manejo de Plantas Daninhas**. Curitiba, PR: Omnipax, 2011. p. 141-192.
- OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. (org.). **Biologia e Manejo de Plantas Daninhas**. 1ª ed. Curitiba, PR: Omnipax, 2011. p. 263-304.
- PEDLOWSKI, M. A. et al. Modes of pesticides utilization by Brazilian smallholders and their implications for human health and the environment. **Crop Protection**, v. 31, n. 1, p. 113-118, 2012.
- PETTER, F. A. et al. Sorption and desorption of diuron in Oxisol under biochar application. **Bragantia**, Campinas-SP, v. 75, n. 4, p. 487-496, 2016.
- PITELLI, R. A. Competição e controle das plantas daninhas em áreas agrícolas. **Série técnica IPEF**, Piracicaba-SP, v. 4, n. 12, p. 1-24, 1987.
- QUEIROZ, L. R. et al. Supressão de plantas daninhas na produção de milho-verde orgânico em sistema de plantio direto. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 28, n. 2, p. 263-270, 2010.

- ROCHA, P. R. R. et al. Meia-vida do diuron em solos com diferentes atributos físicos e químicos. **Ciência Rural**, Santa Maria-RS, v. 43, n. 11, p. 1961-1966, 2013a.
- ROCHA, P. R. R. et al. Sorção e dessorção do diuron em quatro latossolos brasileiros. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 31, n. 1, p. 231-238, 2013b.
- RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 5. ed. Londrina: Grafmarke, 2011.
- ROMAN, E. S. et. al. **Como funcionam os herbicidas da biologia à aplicação**. 1ª ed. Passo Fundo-RS. Edi. Berthier., 2007.
- RUBIO-BELLIDO, M. et al. Assessment of soil diuron bioavailability to plants and microorganisms through non-exhaustive chemical extractions of the herbicide. **Geoderma**, v. 312, p. 130-138, 2018.
- SAAD, O. **A vez dos herbicidas**. 2. Ed. Ver. E ampl. São Paulo, Nobel, 1978.
- SEVERINO, L. S. et al. Herbicida diuron aplicado em pré-emergência e sobre as folhas da mamoneira. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA**. 2006. Disponível em: <http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/publicacoes/trabalhos_cbm2/075.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2018.
- SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JÚNIOR, R. S. Herbicidas: Comportamento no Solo. In: SILVA A. A.; SILVA J. F. (org.). **Tópicos em manejo integrado de plantas daninhas**. Editora UFV, 2006. p. 155–209.
- SILVA, C. et al. Interferência de plantas daninhas na cultura do sorgo sacarino. **Bragantia**, Campinas-SP, v. 73, n. 4, p. 438-445, 2014.
- VILLAYERDE, J. et al. Bioremediation of diuron contaminated soils by a novel degrading microbial consortium. **Journal of Environmental Management**, v. 188, p. 379-386, 2017.
- WANG, D. et al. Phenylurea herbicide sorption to biochars and agricultural soil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 50, n. 8, p. 544-551, 2015.
- WANG, P.; KELLER, A. A. Sorption and desorption of atrazine and diuron onto water dispersible soil primary size fractions. **Water Research**, v. 43, n. 5, p. 1448-1456, 2009.

CAPÍTULO 1: ANÁLISE MULTIVARIADA NA DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL DO DIURON POR MEIO DE ESTIMATIVAS DA SORÇÃO E DESSORÇÃO EM SOLOS

RESUMO

O conhecimento dos coeficientes de sorção e dessorção de herbicidas em diferentes solos é fator essencial para a determinação do potencial de contaminação ambiental desses produtos. Este estudo foi realizado para avaliar a viabilidade da técnica de análise multivariada para agrupamento de solos com capacidade similar de sorção e dessorção do diuron, como forma de estimar o potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. O tempo de equilíbrio, a constante de sorção (K_{fs}) e a constante de dessorção (K_{fd}) do diuron foram determinados para amostras de vinte e sete solos brasileiros pelo método “*batch equilibrium*” e com o uso das isothermas de Freundlich, respectivamente. Todas as análises foram realizadas por cromatografia líquida de ultra alta eficiência. A análise multivariada separou os solos em quatro grupos considerando como critério a similaridade dos atributos pH, matéria orgânica, saturação por bases e argila. Os solos dentro de cada grupo apresentaram padrão similar de sorção e dessorção do diuron: 1: baixa sorção ($5,9 \pm 1,2$) e alta dessorção ($10,9 \pm 0,6$); 2: baixa sorção ($7,5 \pm 1,1$) e dessorção ($11,4 \pm 1,3$); 3: alta sorção ($11,2 \pm 1,2$) e baixa dessorção ($13,8 \pm 1,2$); 4: alta sorção ($10,1 \pm 1,1$) e média dessorção ($11,5 \pm 1,4$). Os solos dos grupos 1 e 2 foram considerados como de mais alto risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas, por terem baixa capacidade sortiva.

Palavras-chaves: Herbicidas, processos de retenção, análise de *cluster*, análise fatorial, análise discriminante.

ABSTRACT

The knowledge of the sorption and desorption coefficients of herbicides in different soils is an essential factor for determining the potential of environmental contamination of these products. This study was carried out to evaluate the feasibility of the multivariate analysis technique for soil grouping with similar diuron sorption and desorption capacity as a way of estimating the potential for surface and ground water contamination. The equilibrium time, the sorption constant (K_f) and the desorption constant (K_{fd}) of the diuron were determined for samples of twenty seven Brazilian soils by the "*batch equilibrium*" method and with the use of the Freundlich isotherms, respectively. All analyzes were performed by ultra-high performance liquid chromatography. The multivariate analysis separated the soils in four groups considering as criterion the similarity of the attributes pH, organic matter, saturation by bases and clay. The soils within each group showed a similar pattern of sorption and desorption of diuron: 1: low sorption (5.9 ± 1.2) and high desorption (10.9 ± 0.6); 2: low sorption (7.5 ± 1.1) and desorption (11.4 ± 1.3); 3: high sorption (11.2 ± 1.2) and low desorption (13.8 ± 1.2); 4: high sorption (10.1 ± 1.1) and medium desorption (11.5 ± 1.4). The soils of groups 1 and 2 were considered as at higher risk of contamination of surface waters and ground water because they had low sorptive capacity.

Keywords: Herbicides, retention processes, *cluster* analysis, factor analysis, discriminant analysis.

INTRODUÇÃO

A aplicação de pesticidas na agricultura moderna permitiu aos sistemas de produção minimizar perdas causadas por pragas, doenças e plantas daninhas (PRETE; DE OLIVEIRA; TARLEY, 2017). Dentre os agrotóxicos utilizados em sistemas agrícolas, os herbicidas representam 54% do total consumido, ocupando a primeira posição no mercado de vendas (CASTILLO et al., 2016).

O diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia] é um herbicida que pertence ao grupo químico das ureias substituídas (BOSCOLO et al., 2018). Apresenta solubilidade em água de 42 mg L⁻¹ a 25 °C, coeficiente de partição octanol/água de 589. O mecanismo de ação deste herbicida ocorre no fotossistema II, com ligação das moléculas do diuron à proteína D1, no sítio de acoplamento da proteína “Qb”. Após a ligação do herbicida à proteína, o fluxo de elétrons do fotossistema II para o I é interrompido, promovendo a formação de espécies reativas de oxigênio que peroxidam as membranas celulares (HOLMES, 2014).

Apesar das vantagens do uso do diuron no controle de plantas daninhas, sua aplicação pode provocar a contaminação de águas superficiais e subterrâneas (EL-NAHHAL; HAMDONA, 2017). Pesquisas já identificaram a presença do diuron em rios e lençóis freáticos de diferentes estados brasileiros (DI BERNARDO DANTAS et al., 2011; BRITTO et al., 2012). A contaminação ambiental devido à aplicação de herbicidas pode ser evitada quando as interações entre solo e herbicida são conhecidas.

Dentre as interações solo-herbicida, sorção e dessorção definem a quantidade disponível na solução do solo e, conseqüentemente, a mobilidade desse pesticida no ambiente (RUBIO-BELLIDO et al., 2016). A capacidade de sorção e dessorção de um solo depende das propriedades físicas e químicas da molécula de herbicida e do solo (GIORI et al., 2014). No entanto, a diversidade dos atributos físicos e químicos dos solos brasileiros torna difícil prever o comportamento do diuron. Portanto, estudos englobando grande número de solos oriundos de diferentes regiões são necessários para que uma estimativa do comportamento de um herbicida seja possível.

Métodos estatísticos podem auxiliar no desenvolvimento de valores de referência para atributos do solo capazes de agrupar solos nos quais herbicidas se comportem de maneira semelhante. Alguns trabalhos já apresentaram sucesso aplicando a análise multivariada para agrupar solos mais homogêneos segundo suas propriedades físicas e químicas, obtendo grupos de solos com capacidade de adsorção similar de elementos traço (DE SÁ PAYE; VARGAS DE MELLO; BEZERRA DE MELO, 2012), metais pesados (MICÓ et al., 2006) e solos com

potencial semelhante de erosão (KHALEDIAN et al., 2017). Considerando o potencial deste tipo de análise, levantou-se a hipótese de que as técnicas multivariadas de análise fatorial, de agrupamento e discriminante podem ser utilizadas para classificação de amostras de diferentes solos em grupos nos quais os padrões de sorção e dessorção do diuron sejam semelhantes. Diante disso, o objetivo desse trabalho foi avaliar a viabilidade de técnicas de análise multivariada para agrupamento de solos com capacidade similar de sorção e dessorção do diuron.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Manejo de Plantas Daninhas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Os ensaios de tempo de equilíbrio, sorção e dessorção foram realizados pela técnica de cromatografia líquida de ultra alta eficiência (*Ultra High Performance Liquid Chromatography-UHPLC*), em triplicata.

Coleta de solos

Foram coletadas 27 amostras de solos de diferentes estados brasileiros (Tabela 1). As amostras foram coletadas na camada de 0-20 cm, em locais sem histórico de utilização de herbicidas. Os solos foram secos ao ar, peneirados em malha de 2 mm e caracterizados química (Tabela 2) e fisicamente (Tabela 3) (EMBRAPA, 2009).

Tabela 1. Locais de coletas das amostras de solos.

Estado	Cidade	Solo	Coordenadas
Rio Grande do Norte	Tibau	S1	4° 38' 00" S e 37° 15' 00" O
	Baía Formosa	S3	6° 22' 00" S e 35° 00' 00" O
	Mossoró	S8	5° 3' 39,8" S e 37° 23' 44,6" O
	Mossoró	S9	5° 3' 37,7" S e 37° 24' 14,4" O
	Mossoró	S10	5° 3' 58,5" S e 37° 24' 3,2" O
	Pedro Avelino	S11	6° 25' 48" S e 35° 13' 28" O
Ceará	Quixeré	S7	5° 4' 44" S e 37° 48' 3" O
Alagoas	Maceió	S2	9° 30' 25" S e 35° 39' 25" O
	Maceió	S6	9° 39' 21" S e 35° 44' 38" O
Pernambuco	Carpina	S4	7° 50' 35" S e 35° 16' 21" O
	Carpina	S5	7° 48' 18" S e 35° 17' 38" O
São Paulo	Taquaritinga	S12	21° 24' 36" S e 48° 30' 36" O
	Paulínia	S17	22° 54' 36" S e 47° 48' 12" O
Minas Gerais	Santa Vitória	S13	18° 51' 00" S e 50° 7' 12" O
	Viçosa	S14	20° 42' 36" S e 42° 49' 48" O
	Uberlândia	S15	18° 48' 36" S e 48° 25' 12" O
Tocantins	Gurupi	S16	10° 45' 00" S e 49° 45' 12" O
Mato Grosso do Sul	Rio Brilhante	S18	21° 54' 19" S e 54° 31' 50" O
	Amambai	S19	23° 04' 44" S e 55° 08' 27" O
	Dourados	S20	22° 12' 02" S e 54° 39' 32" O
	Aral Moreira	S21	22° 58' 21" S e 55° 35' 00" O
	Laguna Carapã	S22	22° 34' 46" S e 55° 09' 59" O
	Caarapó	S23	23° 39' 23" S e 54° 49' 22" O
Paraná	Maringá	S24	23° 21' 07" S e 52° 04' 09" O
	Iguatemi	S25	23° 23' 44" S e 51° 57' 04" O
	Sarandi	S26	23° 24' 21" S e 51° 49' 55" O
	Paranavaí	S27	23° 06' 22" S e 52° 30' 25" O

Tabela 2. Características químicas das amostras de solo.

SOLO	pH	MO	P	K	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Al ⁺³	H+Al	CTC	v	m
	(água)	(dag/kg)	(mg/dm ³)		----- (cmolc/dm ³) -----					(%)	
S1	4,85	1,03	0,51	58,96	0,98	0,19	0,20	4,29	5,98	28,00	11,00
S2	4,15	3,41	35,63	180,66	2,89	0,70	0,30	9,08	13,71	34,00	6,00
S3	4,88	1,40	6,71	30,01	0,43	0,65	0,20	8,58	10,16	16,00	11,00
S4	4,64	2,52	0,71	34,03	1,52	2,82	0,50	11,88	16,78	30,00	9,00
S5	5,86	1,23	4,73	108,13	1,89	1,76	0,00	4,79	1,76	46,70	0,00
S6	5,84	1,77	0,91	108,13	1,37	1,77	0,00	5,45	1,77	40,61	0,00
S7	6,53	1,51	2,29	97,04	5,43	2,94	0,00	4,95	2,94	64,51	0,00
S8	4,43	0,58	0,12	21,98	0,50	1,37	0,40	4,13	6,43	36,00	15,00
S9	4,58	0,73	0,25	28,00	0,86	0,85	3,30	5,45	7,60	28,00	60,00
S10	5,08	1,34	1,70	64,16	3,50	0,64	0,50	5,78	10,47	45,00	10,00
S11	5,55	0,78	2,62	108,13	1,44	1,29	0,90	3,96	2,19	45,59	21,34
S12	6,46	1,23	4,14	90,39	3,51	1,56	0,00	6,27	1,56	47,53	0,00
S13	6,61	1,57	2,97	92,61	2,01	1,33	0,00	5,28	1,33	41,94	0,00
S14	6,62	1,01	4,47	94,83	1,21	0,46	0,00	4,95	0,46	30,47	0,00
S15	6,98	3,17	2,95	97,04	4,20	1,16	0,00	6,60	1,16	47,09	0,00
S16	6,12	2,05	9,54	97,04	3,23	2,25	0,00	7,59	2,25	44,57	0,00
S17	5,81	2,78	7,36	114,78	3,17	0,89	0,30	8,91	1,19	35,06	5,87
S18	4,90	2,10	15,47	222,30	4,94	1,79	0,26	7,37	7,55	49,75	3,42
S19	7,20	1,14	149,50	195,00	10,17	0,78	0,00	2,21	11,45	83,85	0,00
S20	5,20	1,94	62,81	483,60	8,66	1,81	0,09	6,99	11,79	62,60	0,76
S21	6,50	2,92	19,36	390,00	8,51	4,09	0,00	3,52	13,59	79,40	0,00
S22	6,70	1,91	118,09	327,60	9,02	5,95	0,00	2,88	15,81	84,58	0,00
S23	5,50	1,67	5,47	109,00	3,45	1,74	0,02	3,88	5,48	58,46	0,33
S24	5,30	0,45	14,32	25,10	1,90	0,55	0,15	3,40	2,69	42,75	5,58
S25	5,20	1,46	0,08	230,10	6,89	2,77	0,08	5,35	10,33	65,72	0,76
S26	6,40	2,12	2,38	483,60	12,86	2,58	0,00	3,58	16,68	82,34	0,00
S27	6,30	1,85	16,62	105,30	4,15	1,20	0,00	2,50	5,61	69,16	0,00

*Análises foram realizadas segundo metodologia proposta pela Empresa Brasileira de Pesquisa à Agricultura EMBRAPA (2009). Laboratório de Análise de Solos da UFRSA.

Tabela 3. Características físicas das amostras de solo.

Solo	Areia	Silte	Argila
	%		
S1	67,70	0,60	31,70
S2	50,00	28,00	22,00
S3	85,20	2,30	12,40
S4	49,00	8,00	43,00
S5	72,00	14,00	14,00
S6	63,00	11,00	23,00
S7	48,00	14,00	37,00
S8	21,00	20,00	43,00
S9	77,60	2,40	20,00
S10	86,70	4,30	9,00
S11	93,00	5,00	2,00
S12	77,50	4,50	18,00
S13	81,00	4,00	15,00
S14	68,10	9,90	22,00
S15	48,30	0,10	51,60
S16	41,50	16,30	42,20
S17	36,50	11,30	52,20
S18	38,00	4,90	57,10
S19	53,80	1,20	45,00
S20	21,10	5,30	76,30
S21	13,60	8,80	77,60
S22	45,30	9,50	45,20
S23	72,30	3,20	24,50
S24	78,10	1,20	20,70
S25	8,30	8,50	83,20
S26	15,50	11,10	73,40
S27	85,00	2,60	12,40

*Análises foram realizadas segundo metodologia proposta pela Empresa Brasileira de Pesquisa à Agricultura EMBRAPA (2009). Laboratório de Análise de Solos da UFERSA.

Reagentes

O experimento foi conduzido com a utilização de reagentes de grau analítico e HPLC. O padrão de diuron utilizado apresentava pureza de 99,6%. Uma solução estoque de diuron foi preparada na concentração de 1000 mg L⁻¹ em acetonitrila. As soluções de trabalho foram preparadas por meio de diluições da solução estoque em CaCl₂ 10 mmol L⁻¹ como diluente.

Método Analítico

A quantificação do diuron foi realizada utilizando-se o sistema de cromatografia líquida de ultra alta eficiência, sendo o detector do UHPLC um DAD da Shimadzu (modelo nexera X2 SPD-M30A), coluna C₁₈ de aço inox da Shimadzu (Shim-pack XR-ODS III (1.6 µm) 75 mm de comprimento x 2 mm diâmetro interno. As condições cromatográficas utilizadas foram compostas por uma fase móvel constituída por água (acidificada a 0,1% com HCOOH) e acetonitrila, na proporção de 3:7, volume de injeção de 3 µL, razão de fluxo de 0,3 mL min⁻¹ e comprimento de onda de detecção 245 nm.

Determinação do tempo de equilíbrio para sorção

O tempo de equilíbrio necessário à sorção e dessorção do diuron nos solos foi realizado pelo método “*batch equilibrium*” (OECD, 2000). Em tubos Falcon contendo 2 gramas de solo, adicionou-se 10 mL de uma solução do herbicida na concentração de 1 mg L⁻¹, preparada em CaCl₂ 10 mmol L⁻¹. Posteriormente, os tubos foram agitados verticalmente em diferentes intervalos de tempo (10; 20; 30; 60; 120; 240; 480,0; 720; 960 e 1440 minutos) à temperatura de 25 ± 2°C. Após agitação, as amostras foram centrifugadas a 2260 g por sete minutos. O sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana PVDF de 0,22 µm diretamente para “*vials*” de 1,5 mL. Após esse processo, as amostras contidas nos “*vials*” foram analisadas por cromatografia líquida de ultra alta eficiência (UHPLC) para quantificação da concentração de diuron.

Equilíbrio de Sorção

A sorção do diuron nos solos foi avaliada utilizando soluções de trabalho preparadas a partir da solução estoque nas concentrações de 0,2; 0,4; 0,73; 1,5; 3; 6 e 12 mg L⁻¹ do herbicida em solução de CaCl₂ 10 mmol L⁻¹. Os pontos da isoterma foram preparados tendo como referência a concentração 0,73 mg L⁻¹, que corresponde a dose recomendada para solos argilosos. Tubos Falcon contendo 2 g de solos foram preenchidos com 10mL da solução contendo o herbicida em solução de CaCl₂ 10 mmol L⁻¹. A concentração da solução adicionada aos tubos variou conforme as concentrações previamente definidas. Em seguida, os tubos foram agitados verticalmente à temperatura de 25 ± 2°C pelo tempo de equilíbrio para cada amostra

de solo. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2260 g durante sete minutos. Em seguida, o sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana de PVDF de 0,22 μm para “vials” de 1,5 mL. A concentração de diuron nas amostras contidas nos “vials” foram quantificadas por análise cromatográfica de ultra alta eficiência (UHPLC).

A quantificação do herbicida sorvido ao solo (C_s) em mg kg^{-1} foi realizada por diferença entre a concentração de solução padrão adicionada inicialmente ao solo (C_p) em mg L^{-1} , e a concentração encontrada na solução de equilíbrio (C_e) em mg L^{-1} . Os valores de C_e e de C_s foram ajustados pela equação de Freundlich ($C_s = K_{fs} C_e^{1/n}$) para a interpretação do processo de sorção.

Equilíbrio de dessorção

Os ensaios de dessorção foram realizados a partir dos tubos utilizados no experimento de sorção. Após a retirada de todo sobrenadante no ensaio de sorção, foram adicionados a esses tubos 10 mL de solução de CaCl_2 10 mmol L^{-1} isenta de herbicida. Posteriormente, os tubos foram fechados e agitados em misturador vórtex por 10 segundos. Uma nova agitação vertical foi realizada pelo mesmo período de tempo encontrado nos ensaios de tempo de equilíbrio à temperatura de 25 ± 2 °C. Em seguida, parte do sobrenadante foi recolhida e filtrada em membrana de PVDF de 0,22 μm diretamente em “vials” de 1,5 mL, e analisada por UHPLC.

A quantificação (mg kg^{-1}) da concentração do herbicida que permaneceu sorvida ao solo após a dessorção foi realizada a partir da diferença entre a concentração do herbicida sorvida no solo antes das etapas de dessorção e a concentração na solução analisada. Os valores obtidos foram ajustados pela equação de Freundlich ($C_s = K_{fd} C_e^{1/n}$).

Linearidade do método, curva analítica e seletividade

A maior absorção de luz do diuron foi detectada nos comprimentos de ondas 211 e 251 nm (Figura 1).

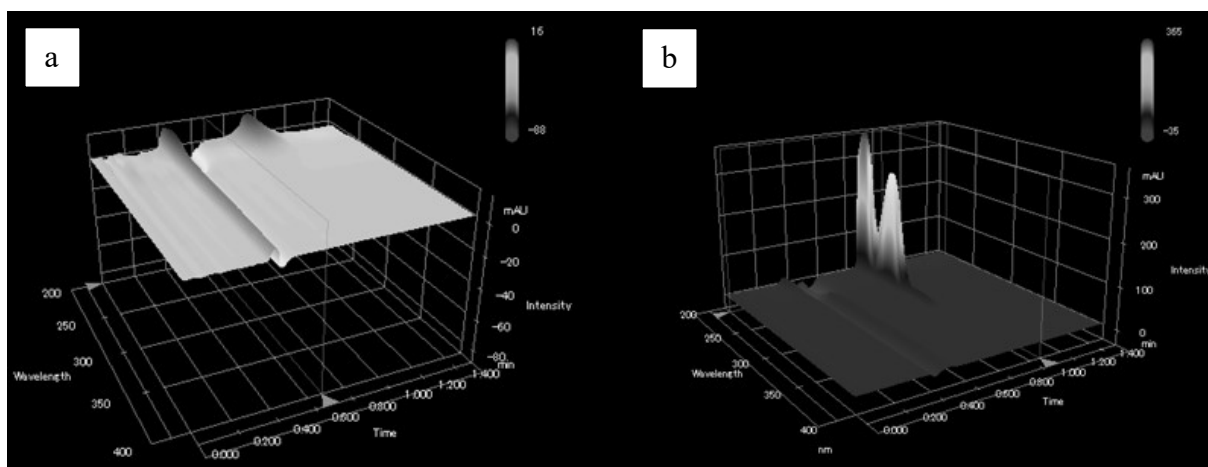


Figura 1. Cromatograma para a ausência (A) e presença (B) do diuron em soluções de CaCl_2 .

A seletividade do método foi avaliada analisando os sobrenadantes resultantes da agitação do solo com 10 mL de solução de CaCl_2 10 mmol L^{-1} isenta e com presença do diuron (Figura 2).

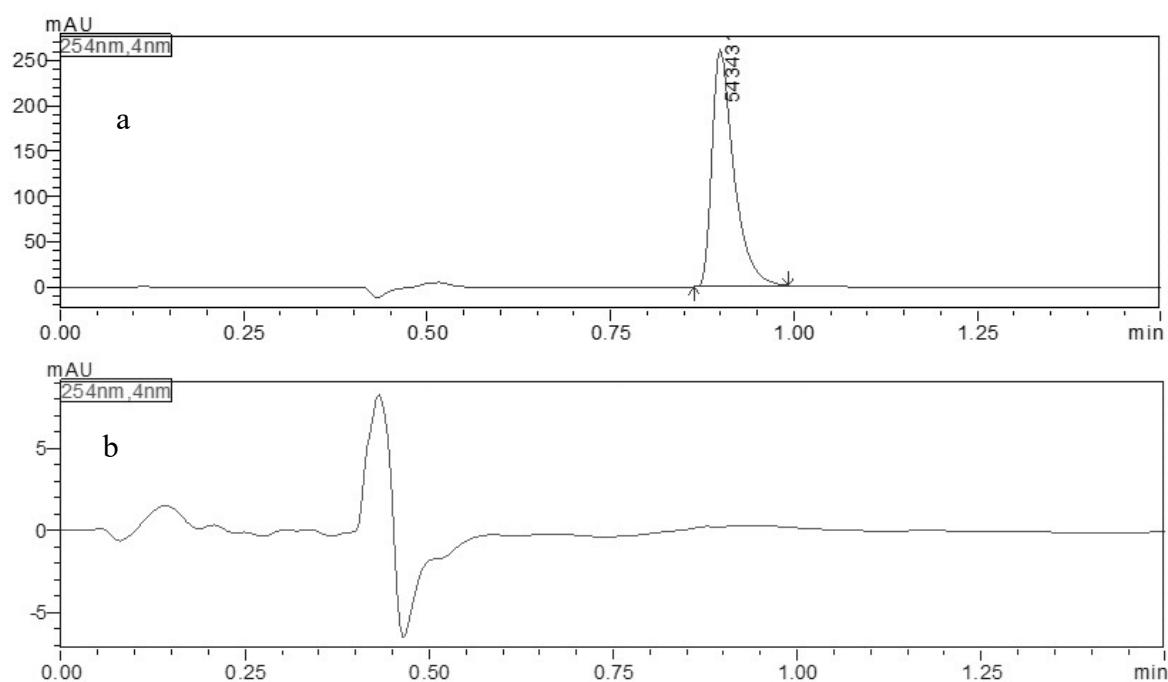


Figura 2. Seletividade do método para uma amostra fortificada do diuron (a) em relação ao controle (b).

A linearidade foi determinada utilizando 10 concentrações de diuron em triplicata de zero a 20 mg L^{-1} em CaCl_2 10 mmol L^{-1} (Figura 3).

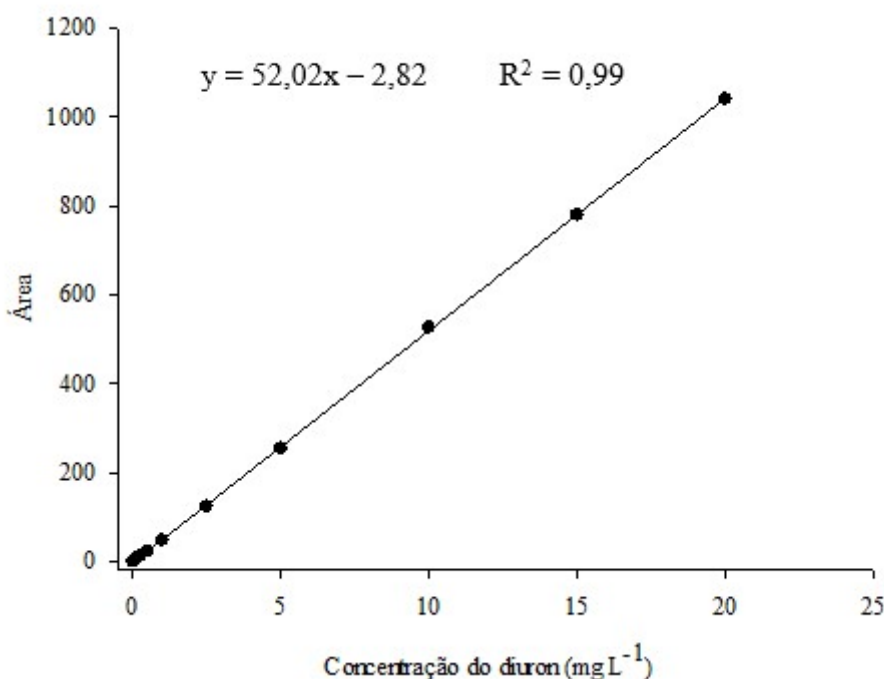


Figura 3. Linearidade do método em concentrações crescentes de diuron.

Análise dos dados

Os resultados obtidos na análise dos atributos químicos e físicos (Tabelas 2 e 3) dos solos foram avaliados pela correlação de Pearson, análise de *cluster* (AC), análise fatorial (AF) e análise discriminante (AD). Os dados foram padronizados com média = 0 e variância = 1 para evitar a interferência das unidades de medidas dos atributos do solo na análise de *cluster* e componentes principais. As variáveis utilizadas na AC, AF e AD foram determinadas por meio da correlação de Pearson ($p \leq 0,05$), optando por aquelas com menor correlação e que geralmente afetam a sorção e dessorção do diuron. A análise *cluster* foi realizada adotando a distância euclidiana e o método Ward para ligar os casos entre si.

A distância de corte na AC foi definida como 5,8, sendo esse valor obtido por meio do método proposto por Mahalanobis (1930). Os fatores obtidos na AF foram extraídos por componentes principais, e os eixos fatoriais foram rotacionados pelo método Varimax. Apenas cargas fatoriais com valores superiores a 0,65 foram consideradas significativas. Variáveis com valores de comunalidade menores que 0,50 foram consideradas como não tendo explicação suficiente (HAIR JÚNIOR et al., 2009). A validação da classificação dos grupos de solos gerados foi realizada pela AD, aplicando-se a distância de Mahalanobis e a probabilidade proporcional ao tamanho do grupo.

Após as análises AC, AF, e AD, o valor médio e o Kfs e Kfd foram calculados dentro de cada grupo. O intervalo de confiança para médias foi determinado para medir a dispersão dos valores de Kfs e Kfd dentro de cada grupo. As médias e o intervalo de confiança foram usados para comparação do comportamento do diuron dentro dos grupos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de pH, matéria orgânica (MO), saturação de bases (V) e argila apresentaram alta correlação com ao menos um dos demais atributos do solo (Tabela 4). As propriedades físicas e químicas de um solo definem a sorção e dessorção de um herbicida. Dentre esses atributos, a matéria orgânica, argila e pH são amplamente estudados e já é comprovada a importância dessas na sorção e dessorção de herbicidas, sejam eles iônicos ou não-iônicos (CONDE-CID et al., 2017; SEBASTIAN et al., 2017). Portanto, esses atributos foram escolhidos para as AC, AF e AD.

Tabela 4. Coeficientes de correlação linear simples (r) entre atributos dos 27 solos.

	pH	⁽¹⁾ MO	P	K	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Al ⁺³	H+Al	⁽²⁾ CTC	⁽³⁾ V	⁽⁴⁾ m	⁽⁵⁾ Ar-Sil	Argila
pH	1.00	0.11	0.34	0.26	0.47	0.30	-0.44	-0.46	-0.25	0.58	-0.71	-0.02	0.10
⁽¹⁾ MO	0.11	1.00	0.05	0.39	0.32	0.30	-0.28	0.48	0.81*	0.17	-0.36	-0.44	0.42
P	0.34	0.05	1.00	0.42	0.57	0.29	-0.17	-0.30	0.42	0.56	-0.20	-0.15	0.72*
K	0.26	0.39	0.42	1.00	0.87*	0.54	-0.27	-0.20	0.56	0.72	-0.34	-0.64*	0.73*
Ca ⁺²	0.47	0.32	0.57*	0.87*	1.00	0.54	-0.31	-0.34	0.56	0.90*	-0.40	-0.59	0.71*
Mg ⁺²	0.30	0.30	0.29	0.54	0.54	1.00	-0.21	-0.13	0.45	0.62*	-0.28	-0.50	0.47
Al ⁺³	-0.44	-0.28	-0.17	-0.27	-0.31	-0.21	1.00	0.10	0.06	-0.35	0.98*	0.24	-0.21
H+Al	-0.46	0.48	-0.30	-0.20	-0.34	-0.13	0.10	1.00	0.10	-0.59*	0.08	-0.11	0.02
⁽²⁾ CTC	-0.25	0.31	0.42	0.56	0.56	0.45	0.06	0.10	1.00	0.38	0.04	-0.42	0.49
⁽³⁾ V	0.58*	0.17	0.56	0.72*	0.90*	0.62*	-0.35	-0.59*	0.38	1.00	-0.44	-0.43	0.52
⁽⁴⁾ m	-0.71*	-0.36	-0.20	-0.34	-0.40	-0.28	0.98*	0.08	0.04	-0.44	1.00	0.28	-0.26
⁽⁵⁾ Ar-sil	-0.02	-0.44	-0.15	-0.64*	-0.59	-0.50	0.24	-0.11	-0.42	-0.43	0.28	1.00	-0.90*
Argila	0.10	0.42	0.72*	0.73*	0.71*	0.47	-0.21	0.02	0.49	0.52	-0.26	-0.90*	1.00

⁽¹⁾Carbono orgânico. ⁽²⁾Capacidade de troca catiônica efetiva. ⁽³⁾Saturação de bases. ⁽⁴⁾Saturação por alumínio.

⁽⁵⁾Areia + silte. *Significativo a 5%.

Poucas pesquisas relacionam o papel da saturação por bases no comportamento de herbicidas no solo. No entanto, existem evidências que comprovam a ocorrência de interações entre cátions bivalentes e herbicidas, tais como glifosato (PEIXOTO et al., 2015), atrazina (BESSAC; HOYAU, 2011) e 2,4-D (DRZEWIECKA-ANTONIK et al., 2017). Assim, a V também foi escolhida para as análises multivariadas posteriores.

Análise fatorial

A análise fatorial gerou 3 novos fatores (F1 a F3) capazes de explicar 93,7% da variabilidade total dos dados (Tabela 5).

Tabela 5. Eixos fatoriais extraídos para atributos de solos e as respectivas cargas fatoriais, autovalores, variância total e acumulada e comunalidade.

Variável	Eixo fatorial ⁽¹⁾			Comunalidade
	1	2	3	
	Cargas fatoriais ⁽²⁾			
pH	-0,65	-0,67	0,32	0,94
Matéria orgânica	-0,53	0,68	0,55	0,99
Saturação por bases	-0,86	-0,30	-0,23	0,89
Argila	-0,74	0,41	-0,43	0,94
Autovalores	1,99	1,10	0,67	-
Variância total (%)	49,66	27,51	16,79	-
Variância acumulada (%)	49,66	77,18	93,97	-

⁽¹⁾ Eixos fatoriais rotacionados pelo método Varimax. ⁽²⁾ Cargas fatoriais $\geq |0,65|$ foram consideradas significantes para fins de interpretação.

A análise de *cluster* obtida através dos atributos pH, MO, V, e argila separou os 27 solos em 4 grupos (Figura 4). O primeiro fator permitiu estimar a influência da saturação por bases e argila nos 27 solos utilizados. Esse fator indica a grande variabilidade para os teores de cátions básicos e de argila nos solos. O teor e tipo de argila do solo é um resultado do grau de intemperismo e do material rochoso de origem (WEIL; BRADY; WEIL, 2016).

O Brasil apresenta grande extensão territorial, e em diferentes estados o material de origem responsável pela formação dos solos agricultáveis é muito variável (DE CARVALHO FILHO et al., 2015). Outro ponto importante a ser considerado é a diversidade nas condições climáticas entre os estados brasileiros (ÁLVARES et al., 2013). Assim, a associação desses dois fatores resulta em alta variabilidade dos teores de argila que constituem o solo. A alta variância acumulada para saturação por bases está diretamente ligada à variabilidade no teor de argila, uma vez que a argila é o principal atributo responsável pela retenção de cátions básicos no solo, tais como Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} e Na^{+} (BELZUNCES et al., 2017; GONZÁLEZ-COSTA et al., 2017).

O segundo e terceiro fatores foram caracterizados pela variação do pH e MO (Tabela 5). De Sá Paye, Vargas De Mello e Bezerra De Melo (2012), ao realizarem a análise fatorial

para diferentes amostras de solos do Brasil, também reportaram que a MO contribuiu de maneira secundária para composição da variância total entre os solos.

Apesar da grande diversidade dos solos brasileiros em relação aos seus atributos químicos e físicos, os valores de pH e MO são geralmente baixos e sofrem menor variação em relação à variável argila (WEIL; BRADY; WEIL, 2016). Esse fenômeno é resultado do alto grau de intemperismo dos solos brasileiros devido às condições climáticas favoráveis. Os valores mais homogêneos de pH e MO para os solos explicam a menor contribuição do pH e MO para a variância total acumulada entre os 27 solos deste trabalho.

Análise *cluster* e discriminante

A análise *cluster* pelo método Ward separou os 27 solos em 4 grupos (Figura 4). O grupo com maior número de amostras foi o G2, seguido pelo G4, G3 e G1 (Figura 4).

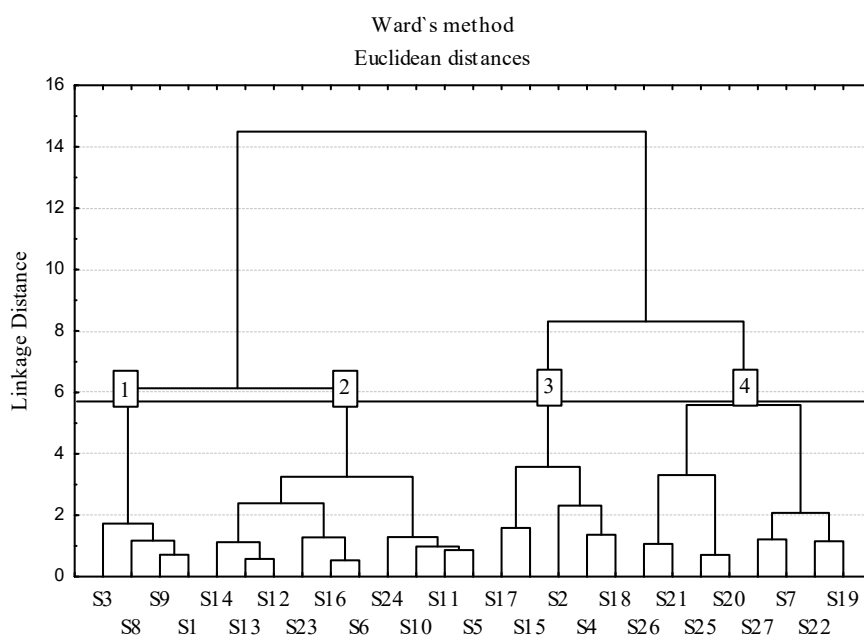


Figura 4. Dendrograma das amostras de solo em quatro grupos, produzido pelo método de Ward a partir das distâncias euclidianas, obtidas em função das variáveis pH, matéria orgânica, soma por bases e argila.

O número de amostras de solos para cada grupo depende do número de solos com características similares, no caso, para os atributos pH, MO, V e argila, e da distância usada para separar os grupos. Apesar de alguns autores reportarem critérios para a distância euclidiana ideal a ser utilizada para separar os grupos, muitos trabalhos consideram de forma subjetiva

essa distância (GARTHWAITE; ELFADALY; CRAWFORD, 2017; ROTH et al., 2014; GARCÍA-SANTILLÁN; PAJARES, 2018).

O aumento na distância euclidiana reduz o número de grupos formados. No entanto, existe um risco de solos com características diferentes serem agrupados em um mesmo grupo (GARTHWAITE; ELFADALY; CRAWFORD, 2017). Esse fato pode representar um problema para o estudo do comportamento de herbicidas nos solos, uma vez que solos com diferentes capacidades de sorção e dessorção de um herbicida podem estar presentes em um mesmo grupo. Todavia, o resultado da análise de discriminante pode determinar a existência de erros em relação ao agrupamento dos solos (CACOULLOS, 2014).

O resultado da análise de discriminante mostrou que 100% das amostras de solos usadas foram agrupadas corretamente dentro de seus respectivos grupos (Tabela 6).

Tabela 6. Classificação das amostras nos grupos definidos pela análise de agrupamento e validados pela análise discriminante.

Grupos ⁽¹⁾	Total de amostras ⁽²⁾	Acerto ⁽³⁾
G1	4	100%
G2	10	100%
G3	5	100%
G4	8	100%
Média geral	-	100%

⁽¹⁾ Grupos obtidos pela análise de agrupamento. ⁽²⁾ Número de amostras de solos que compõem cada grupo previamente definido pela análise de agrupamento. ⁽³⁾ Percentual de acerto das amostras classificadas em cada grupo, segundo a análise discriminante.

O máximo índice de acerto da AD (100%) indica que todos os solos agrupados apresentam alto grau de similaridade com relação aos atributos pH, MO, V e argila. Portanto, é esperado que o comportamento do diuron nos solos dentro de cada grupo seja semelhante.

Tempo de equilíbrio do diuron nos diferentes grupos de solos

O tempo para que a concentração adsorvida ao solo e a concentração na solução se tornasse constante foi diferente para os grupos de solos. Os solos pertencentes aos grupos 2, 3 e 4 apresentaram um tempo de equilíbrio de 8 horas (Figura 5).

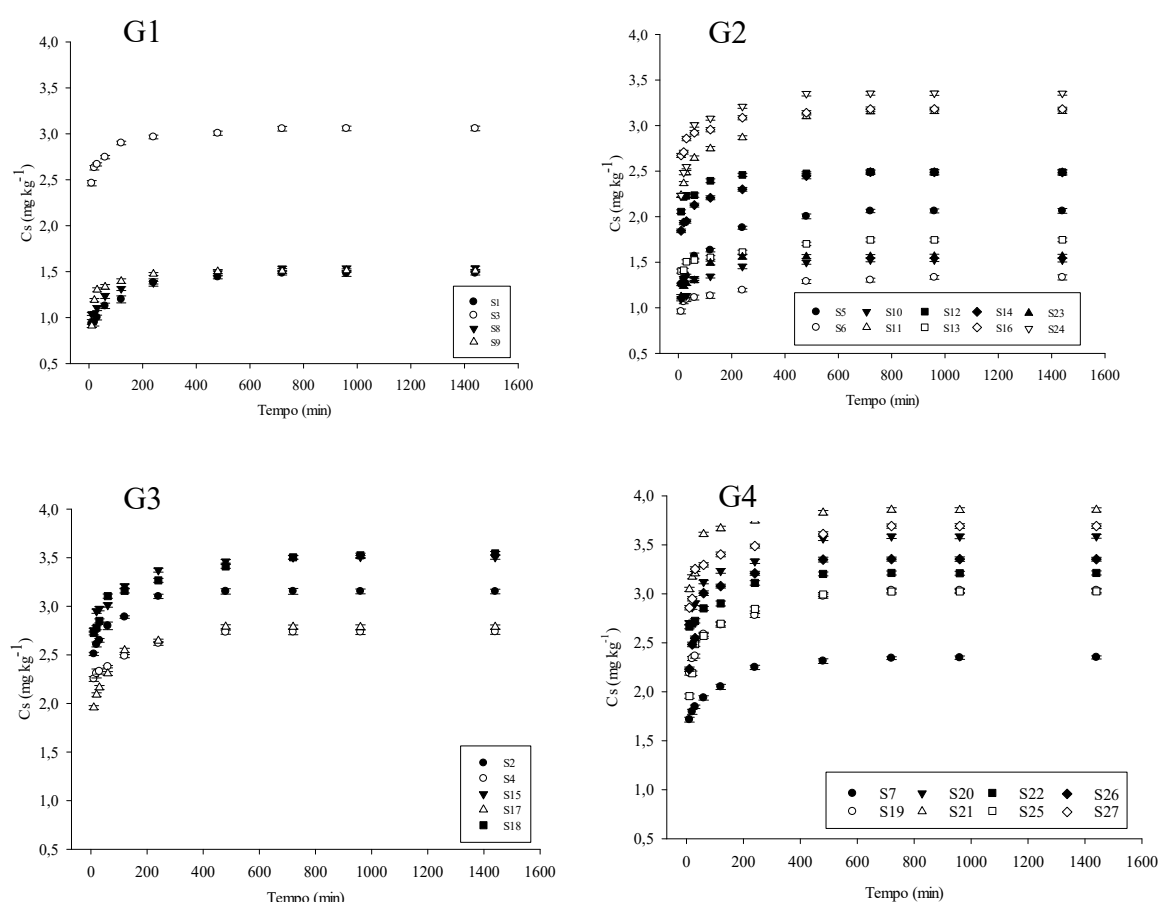


Figura 5. Curva de cinética da sorção do diuron nos quatro grupos de solos (G1, G2, G3 e G4). As barras correspondem ao erro padrão da média.

O tempo de equilíbrio para os solos do G1 foi de 4 horas (Figura 5). O menor tempo de equilíbrio para os solos do G1 pode estar relacionado ao baixo teor de MO e argila (Tabela 7).

Tabela 7. Média e desvio padrão dos Coeficiente de sorção, coeficiente de dessorção e atributos físicos e químicos para os grupos de solo formados a partir da análise de agrupamento segundo Ward.

Grupos	pH (H ₂ O)		MO		V		Argila		Kfs		Kfd	
					%							
1	4,7	±0,11	0,94	±0,18	27,0	±4,1	26,8	±6,7	5,9	±1,2	10,9	±0,6
2	5,9	±0,27	1,31	±0,24	44,4	±3,5	17,1	±3,6	7,5	±1,1	11,4	±1,3
3	5,3	±0,56	2,80	±0,26	39,2	±4,4	45,2	±4,9	11,2	±1,2	13,8	±1,2
4	6,3	±0,35	1,86	±0,27	74,0	±4,7	56,3	±7,6	10,1	±1,1	11,5	±1,4

O início da sorção de um herbicida no solo é rápida devido a maior presença de sítios no solo capazes de interagir com o herbicida (MIRZAEI; EBADI; KHAJAVI, 2013). Todavia,

na medida em que o herbicida ocupa os sítios de ligação do solo, a sorção se torna mais lenta devido à saturação desses sítios, resultando no equilíbrio entre concentração adsorvida e da solução (YUE et al., 2017). Solos com as características do G1 possuem poucos sítios disponíveis para adsorção do diuron, fazendo a saturação ser alcançada mais rapidamente.

As principais características dos solos presentes nos grupos 2, 3 e 4 são os maiores valores médios para a MO e argila (Tabela 7). De forma contrária aos solos do G1, a maior disponibilidade de sítios na superfície dos coloides orgânicos e minerais dos solos dos grupos 2, 3 e 4 permite maior adsorção do diuron. Assim, maior quantidade do herbicida é necessária para que a saturação seja atingida comparado aos solos do G1. Esse fato aumenta o tempo para que as concentrações do solo e solução atinjam o equilíbrio (MIRZAEI; EBADI; KHAJAVI, 2013).

Sorção e dessorção do diuron nos diferentes grupos de solos

As isotermas de Freundlich de sorção dos solos do G1, G2, G3 e G4 estão apresentadas na Figura 6. O maior valor médio para Kfs foi observado no G3 e G4 (Tabela 7). O conjunto de solos agrupados em G3 apresenta maior teor médio de MO ($2,8 \pm 0,26$) e o segundo maior teor de argila ($45,2 \pm 4,9$) (Tabela 7).

A MO e a argila são os principais adsorventes do diuron no solo. A maior sorção média do diuron em G3 é resultado do maior valor médio de MO ($2,8 \pm 0,26$). Dentre os constituintes do solo capazes de adsorver o diuron, a MO é a propriedade mais importante para determinar a capacidade de sorção do diuron (LÓPEZ-PIÑEIRO et al., 2010; SMERNIK; KOOKANA, 2015; EL-NAHHAL; HAMDONA, 2017). A presença do grupamento ureia e de um anel aromático sem impedimento estérico na molécula do diuron permite que ligações de hidrogênio (GIORI et al., 2014) e de Van der Waals (WANG et al., 2015) ocorram nos sítios carboxílicos, fenólicos e aromáticos da MO. A combinação das propriedades do herbicida e do solo aumenta a sorção do diuron em solos com alto teor de MO, tais como aqueles do G3.

Assim como observado em G3, o G4 também apresentou valor relativamente alto de Kfs ($10,1 \pm 1,1$) (Tabela 7). Apesar do maior valor para MO nos solos do grupo G4 comparado a G1 e G2, ela foi 66% menor que o valor médio em G3. Os teores de argila nos solos do G3 e G4 foram muito próximos ($45,2 \pm 4,9$ e $56,3 \pm 7,6$). Assim, menor valor de Kfs em G4 em relação a G3 era esperado devido ao menor teor de MO G4. No entanto, os valores de Kfs entre G3 e G4 foram semelhantes.

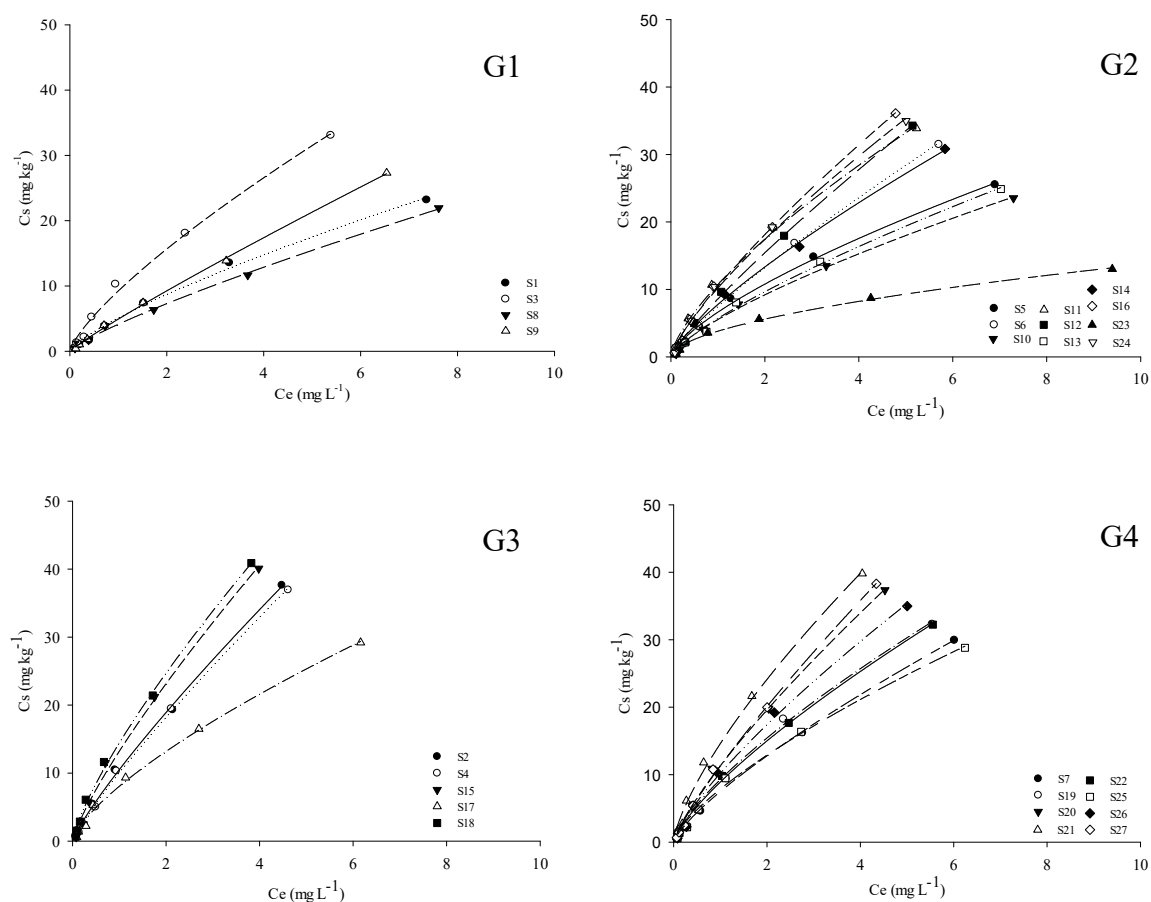


Figura 6. Isotermas de Freundlich da sorção do diuron nos quatro grupos de solos (G1, G2, G2 e G4).

O pH médio dos solos em G4 ($6,3 \pm 0,35$) foi maior que em G3 ($5,3 \pm 0,56$). O diuron é um herbicida neutro em pH 6,0, e pode receber prótons (H^+) em solos com pH abaixo desse valor (FONTECHA-CÁMARA et al., 2007). O maior pH observado em G4 pode transformar o diuron em uma molécula neutra, reduzindo a força de atração coulomb entre solo e herbicida. Esse fato reduz a sorção do diuron e, conseqüentemente, reduz o Kfs dos solos. Contrariamente, o Kfs médio em G4 foi alto em relação aos outros grupos de menor valor médio para pH do solo.

Apesar da menor quantidade de MO e maior pH para o G4 em relação ao G3, o que reduz a sorção do diuron, os valores de Kfs entre esses grupos foram similares. Além desses atributos, a principal diferença encontrada entre esses grupos foi a quantidade de cátions básicos compondo o valor de V, G4 com $74,0 \pm 4,7$ e G3 com $39,2 \pm 4,4$ (Tabela 7).

Alguns estudos avaliaram o efeito de cátions bivalentes, tais como Ca^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} nos herbicidas atrazina, glifosato, 2,4-D (BESSAC; HOYAU, 2011; PEIXOTO et al., 2015; DRZEWIECKA-ANTONIK et al., 2017). Um primeiro efeito observado é a

complexação por superfície. Esses cátions podem formar complexos com esses herbicidas e aumentar a adsorção desses herbicidas com a superfície das argilas, elevando a capacidade de sorção dos solos (BESSAC; HOYAU, 2011; PEIXOTO et al., 2015). Além disso, os cátions bivalentes podem interagir com herbicidas formando complexos cátion-herbicidas, ou cátion-herbicida-cátion, de alta estabilidade (BESSAC; HOYAU, 2011; DRZEWIECKA-ANTONIK et al., 2017). Esses complexos podem precipitar na solução do solo, aumentando a sorção do herbicida.

O diuron possui dois átomos de cloro ligadas a um anel aromático. Essa condição permite a formação de um sítio de maior eletronegatividade capaz de atrair cátions. Assim, em solos com alta concentração de cátions básicos, como em G4, o diuron pode ser mais fortemente sorvido devido aos processos citados acima.

O G1 e G2 apresentaram os menores valores médios de Kfs ($5,9 \pm 1,2$ e $7,5 \pm 1,1$) em relação aos demais grupos. Os solos aglomerados nesse grupo apresentam os menores valores de MO e V, e o segundo menor valor para argila ($26,8 \pm 6,7$). Em G2, o teor de argila foi a mais baixa ($17,1 \pm 3,6$) (Tabela 7).

Solos com o perfil do G1 e G2 podem apresentar elevado risco de permitir a contaminação de águas subterrâneas e superficiais devido à baixa capacidade de sorção do diuron. Quando o diuron não é adsorvido ao solo, ele pode ficar disponível na solução do solo. Consequentemente, em regiões de maior intensidade pluviométrica, o diuron pode ser transportado por lixiviação ou por escoamento superficial, contaminando rios e águas subterrâneas (NETO et al., 2017).

As isotermas de Freundlich de dessorção dos quatro grupos são mostradas na figura 7. A ordem do valor médio do Kfd para os solos foi $G3 > G4 > G2 > G1$ (Tabela 7). Alto valor para Kfd indica menor dessorção do herbicida, sendo necessária maior energia para quebra da ligação herbicida-solo (RUBIO-BELLIDO et al., 2016). Portanto, nos solos agrupados em G3 existe menor chance de o herbicida voltar à solução do solo.

Como mencionado anteriormente, o teor de MO em G3 é maior do que nos demais grupos, bem como o número de interações estabelecidas entre solo e diuron. Isto aumenta tanto a sorção quanto a estabilidade das ligações entre diuron-solo (RUBIO-BELLIDO et al., 2016), reduzindo a dessorção do herbicida nos solos agrupados em G3. Diferentemente do G3, em G1 os solos apresentam baixos teores de MO e de argila. Estas características proporcionaram maior dessorção do diuron em relação ao G3.

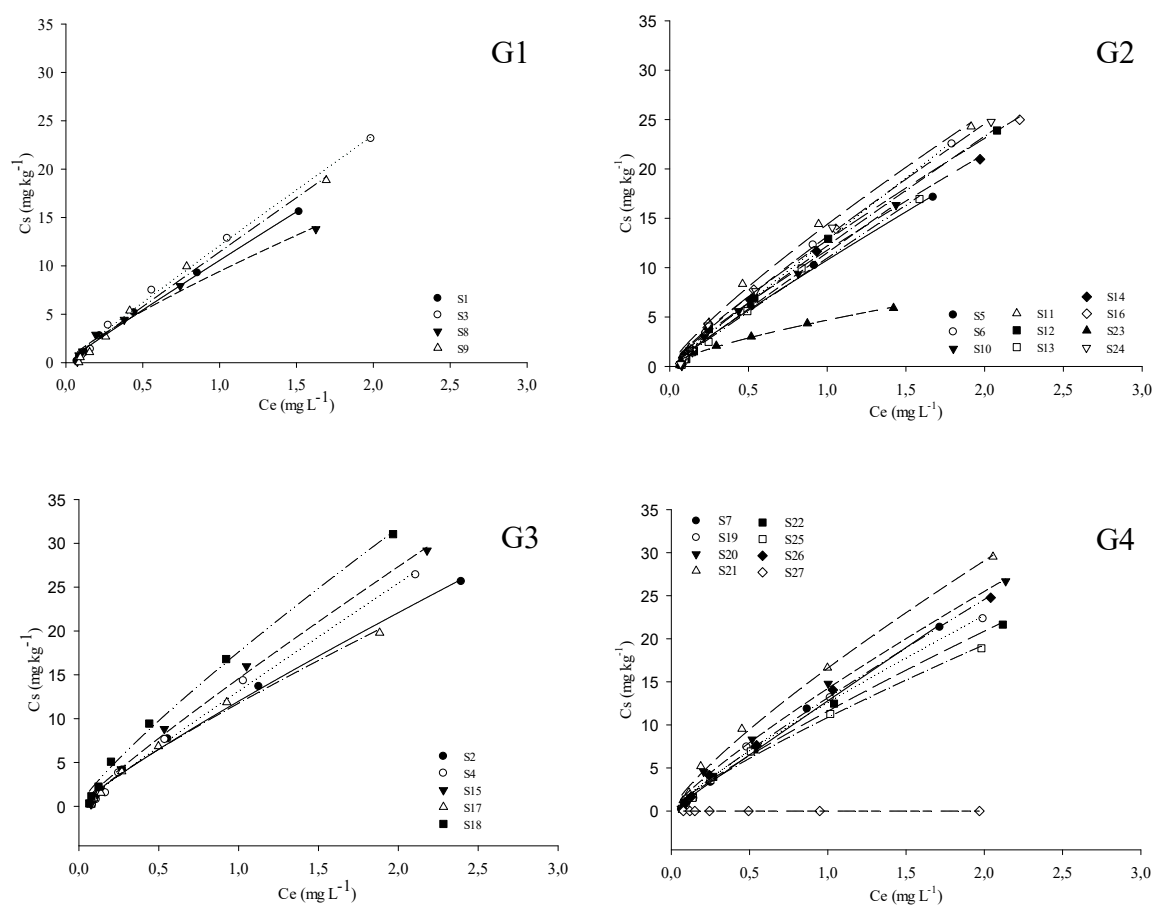


Figura 7. Isotermas de Freundlich da dessorção do diuron nos quatro grupos de solos (G1, G2, G2 e G4).

Os grupos G1, G2, G3 e G4 foram subjetivamente classificados segundo os valores de sorção e dessorção do diuron (Tabela 7). Os solos do grupo G3 e G4 apresentaram alta sorção e baixa dessorção do diuron, de modo que o risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas é baixo para esse grupo. No entanto, em G1 e G2, a baixa sorção aumenta o risco de que o diuron contamine os recursos hídricos.

A avaliação da sorção e dessorção dos grupos gerados pela análise multivariada permitiu a separação dos solos em grupos homogêneos quanto aos atributos químicos e físicos e que apresentaram padrão similar para a sorção e dessorção do diuron. Portanto, a análise estatística multivariada é ferramenta capaz de fornecer valores de referência que podem ser utilizados para estimar a sorção e dessorção do diuron em outros solos, suportando a hipótese testada no trabalho.

Tabela 8. Classificação dos grupos de solo (G1, G2, G3 e G4) quanto ao risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

Grupos	Potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas
Baixa sorção e alta dessorção ¹	Alto risco
Baixa sorção e dessorção ²	Alto risco
Alta sorção e baixa dessorção ³	Baixo risco
Alta sorção e média dessorção ⁴	Baixo risco

^{1,2,3,4} Grupos.

A acurácia e precisão desse método de classificação de solos dependem do número e da variabilidade das amostras de solos. Assim, a aplicação desse método considerando maior número de amostras pode aumentar a correlação entre o agrupamento e o comportamento do diuron, gerando valores de referência mais precisos para estimar o comportamento do herbicida em diferentes solos.

CONCLUSÃO

As técnicas de análise multivariada podem ser aplicadas para determinar grupos de solos com capacidade semelhante de sorção e dessorção do diuron a partir dos atributos físicos e químicos de cada solo.

O pH do solo, o teor de MO, saturação por bases e teor de argila são os atributos que mais influenciam a sorção e dessorção do diuron e podem ser usados na determinação de grupos homogêneos de solos para esse fenômeno.

REFERÊNCIAS

- ALVARES, C. A. et al. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711-728, 2013.
- BELZUNCES, B. et al. Theoretical study of the atrazine pesticide interaction with pyrophyllite and Ca²⁺-montmorillonite clay surfaces. **Journal of Computational Chemistry**, v. 38, n. 3, p. 133-143, 2017.
- BESSAC, F.; HOYAU, S. Pesticide interaction with environmentally important cations: A theoretical study of atrazine. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 966, n. 1-3, p. 284-298, 2011.
- BOSCOLO, C. N. P. et al. Diuron metabolites act as endocrine disruptors and alter aggressive behavior in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). **Chemosphere**, v. 191, p. 832-838, 2018.

BRITTO, F. B. et al. Herbicides in the upper Poxim River, Sergipe, and the risk of contamination of water resources. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza-CE, v. 43, n. 2, p. 390-398, 2012.

CACOULOS, T. (org.). **Discriminant analysis and applications**. Academic Press, 2014.

CASTILLO, J. M. et al. Multidisciplinary assessment of pesticide mitigation in soil amended with vermicomposted agroindustrial wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p. 379-387, 2016.

CONDE-CID, M. et al. Retention of quaternary ammonium herbicides by acid vineyard soils with different organic matter and Cu contents. **Geoderma**, v. 293, p. 26-33, 2017.

DE CARVALHO FILHO, A. et al. Iron oxides in soils of different lithological origins in Ferriferous Quadrilateral (Minas Gerais, Brazil). **Applied Clay Science**, v. 118, p. 1-7, 2015.

DE SÁ PAYE, H.; VARGAS DE MELLO, J. W.; BEZERRA DE MELO, S. Métodos de análise multivariada no estabelecimento de valores de referência de qualidade para elementos-traço em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa-MG, v. 36, n. 3, p. 1031-1041, 2012.

DI BERNARDO DANTAS, A. et al. Removal of diuron and hexazinone from Guarany aquifer groundwater. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo-SP, v. 28, n. 3, p. 415-424, 2011.

DRZEWIECKA-ANTONIK, A. et al. The Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes with herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid–Synthesis and structural studies. **Chemical Physics Letters**, v. 667, p. 192-198, 2017.

EMBRAPA SOLOS. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2^a. ed. ver. ampl-Brasília-DF, 2009.

EL-NAHHAL, Y.; HAMDONA, N. Adsorption, leaching and phytotoxicity of some herbicides a single and mixtures to some crops. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 22, p. 17-25, 2017.

FONTECHA-CÁMARA, M. A. et al. Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber. **Langmuir**, v. 23, n. 3, p. 1242-1247, 2007.

GARCÍA-SANTILLÁN, I. D.; PAJARES, G. On-line crop/weed discrimination through the Mahalanobis distance from images in maize fields. **Biosystems Engineering**, v. 166, p. 28-43, 2018.

GARTHWAITE, P. H.; ELFADALY, F. G.; CRAWFORD, J. R. Modified confidence intervals for the Mahalanobis distance. **Statistics & Probability Letters**, v. 127, p. 131-137, 2017.

GIORI, F. G. et al. Sugarcane straw management and soil attributes on alachlor and diuron sorption in highly weathered tropical soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 49, n. 5, p. 352-360, 2014.

GONZÁLEZ-COSTA, J. J. et al. Analysis of the importance of oxides and clays in Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn adsorption and retention with regression trees. **PloS one**, v. 12, n. 1, p. e0168523, 2017.

HAIR JÚNIOR, J. F. et al. **Análise multivariada de dados**. Bookman Editora, 2009.

HOLMES, G. Australia's pesticide environmental risk assessment failure: The case of diuron and sugarcane. **Marine Pollution Bulletin**, v. 88, n. 1, p. 7-13, 2014.

KHALEDIAN, Y. et al. Assessment and monitoring of soil degradation during land use change using multivariate analysis. **Land Degradation & Development**, v. 28, n. 1, p. 128-141, 2017.

LÓPEZ-PIÑEIRO, A. et al. Cumulative and residual effects of de-oiled two-phase olive mill waste application to soil on diuron sorption, leaching, degradation, and persistence. **Chemosphere**, v. 78, n. 2, p. 139-146, 2010.

MAHALANOBIS, P. C. On test and measures of group divergence, Part I: **Theoretical formulae**. 1930.

MICÓ, C. et al. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. **Chemosphere**, v. 65, n. 5, p. 863-872, 2006.

MIRZAEI, A.; EBADI, A.; KHAJAVI, P. Kinetic and equilibrium modeling of single and binary adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) onto nano-perfluorooctyl alumina. **Chemical Engineering Journal**, v. 231, p. 550-560, 2013.

NETO, M. D. C. et al. Leaching of imidazolinones in soils under a clearfield system. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 63, n. 7, p. 897-906, 2017.

OECD – Organization for Economic Co-operation and Development: guidelines for testing of chemicals, adsorption-desorption using a batch equilibrium method, 106. OECD, Paris, France, 2000.

PEIXOTO, M. M. et al. Study of the stepwise deprotonation reactions of glyphosate and the corresponding pKa values in aqueous solution. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 21, p. 5241-5249, 2015.

PRETE, M. C.; DE OLIVEIRA, F. M.; TARLEY, C. R. T. Assessment on the performance of nano-carbon black as an alternative material for extraction of carbendazim, tebuthiuron, hexazinone, diuron and ametryn. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 93-102, 2017.

ROTH, P. M. et al. Mahalanobis distance learning for person re-identification. **Person Re-Identification**. Springer London, 2014. p. 247-267.

RUBIO-BELLIDO, M. et al. Effect of addition of HPBCD on diuron adsorption-desorption, transport and mineralization in soils with different properties. **Geoderma**, v. 265, p. 196-203, 2016.

SEBASTIAN, D. J. et al. Influence of soil properties and soil moisture on the efficacy of indaziflam and flumioxazin on *Kochia scoparia* L. **Pest Management Science**, v. 73, n. 2, p. 444-451, 2017.

SMERNIK, R. J.; KOOKANA, R. S. The effects of organic matter–mineral interactions and organic matter chemistry on diuron sorption across a diverse range of soils. **Chemosphere**, v. 119, p. 99-104, 2015.

WANG, D. et al. Phenylurea herbicide sorption to biochars and agricultural soil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 50, n. 8, p. 544-551, 2015.

WEIL, R. R.; BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **The nature and properties of soils**. Pearson, 2016.

YUE, L. et al. Adsorption–desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 57, p. 180-189, 2017.

CAPÍTULO II: EFEITO DO AUMENTO DO pH E DA ADIÇÃO DE Ca^{2+} e Mg^{2+} NOS PROCESSOS DE RETENÇÃO DO HERBICIDA DIURON EM DIFERENTES SOLOS

RESUMO

O aumento do pH dos solos com a aplicação de calcário altera a sorção de herbicidas e sua eficiência no controle de plantas daninhas. Este estudo teve como objetivo investigar o efeito do aumento do pH e da adição de Ca^{+2} e Mg^{+2} na sorção e dessorção do diuron em diferentes solos e avaliar o comportamento do herbicida em soluções catiônicas visando a elucidar se a precipitação é mecanismo envolvido no processo de retenção. Os coeficientes de sorção e dessorção (K_f_s e K_f_d) foram determinados em 7 solos, incubados ou não com calcário agrícola, por isotermas de Freundlich. A calagem aumentou os valores de K_f_s e K_f_d do diuron, mesmo com a redução do teor de matéria orgânica em todos os solos. A presença dos cátions Ca^{+2} e/ou Mg^{+2} reduziu a concentração de diuron na solução aquosa. O aumento do pH e a adição de Ca^{2+} e Mg^{2+} , por meio da aplicação de calcário agrícola, aumenta a sorção e reduz a dessorção do diuron nos solos avaliados. O comportamento do diuron em soluções catiônicas de cálcio e magnésio indicam que um processo de precipitação pode ser o responsável pelo aumento da sorção e redução da dessorção nos solos.

Palavras-chaves: Impacto ambiental, precipitação, sorção e dessorção.

ABSTRACT

The Increase in the pH of the soils with the application of limestone alters the sorption of herbicides and their efficiency in controlling weeds. The objective of this study was to investigate the effect of increasing the pH and the addition of Ca^{+2} e Mg^{+2} in the sorption and desorption of diuron in different soils and to evaluate the behavior of the herbicide in cation solutions in order to elucidate if precipitation it is mechanism involved in the retention process. The sorption and desorption coefficients (K_f s e K_d) were determined on 7 soils, incubated or not with agricultural limestone, by Freundlich isotherms. The liming increased the K_f s e K_d values of diuron, even with the reduction of the organic matter content in all soils. The presence of the Ca^{+2} e/ou Mg^{+2} cations reduced the concentration of diuron in the aqueous solution. The increase in pH and the addition of Ca^{2+} e Mg^{2+} , through the application of agricultural limestone, increases the sorption and reduces the desorption of the diuron in the evaluated soils. The behavior of diuron in cationic calcium and magnesium solutions indicates that a precipitation process may be responsible for the increase of sorption and reduction of desorption in soils.

Keywords: Environmental impact, precipitation, sorption and desorption.

INTRODUÇÃO

O conhecimento das interações entre herbicidas e solo é condição essencial para o uso seguro dessa classe de agrotóxicos. Dentre essas interações, a sorção e a dessorção alteram a disponibilidade do herbicida na solução do solo, determinando a eficácia dos resíduos no controle de plantas daninhas e a movimentação do herbicida no solo (NETO et al., 2017). A intensidade dos processos de sorção e dessorção é definido pelas características físico-químicas tanto do herbicida quanto do solo, sendo, portanto, essencial conhecê-las (SINGH et al., 2014).

O diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilureia] é um herbicida utilizado para controlar espécies daninhas monocotiledôneas e dicotiledôneas, tanto em aplicações em pré-emergência como pós-emergência. Esse herbicida age no fotossistema II, ligando-se à proteína D1, no sítio de acoplamento da proteína “Qb”, interrompendo o fluxo de elétrons entre os fotossistemas II e I (GIACOMAZZI; COCHET, 2004). Tem solubilidade em água de 42 mg L⁻¹ a 25 °C e log Kow 2,68, e esta hidrofobicidade permite a sorção dessa molécula à fração orgânica e mineral do solo (RUBIO-BELLIDO et al., 2018). Apesar de diversos trabalhos considerarem o diuron como um herbicida não-iônico (MENDES et al., 2016; REGITANO et al., 2016; DOS REIS et al., 2017; PETTER et al., 2017), Fontecha-Cámara et al. (2007) evidenciaram que o diuron é capaz de receber prótons em meios com pH abaixo de 6 através de titulações potenciométricas, portanto, também deve ser classificado como herbicida iônico.

Outros trabalhos recentes já consideram esse herbicida capaz de sofrer ionização (BOOLMANN et al., 2015; WONG et al., 2016; QUIRANTES et al., 2017). Esse fato muda a concepção sobre os processos que podem influenciar a sorção e dessorção do diuron no solo. Portanto, uma nova interpretação dos resultados deve ser avaliada considerando, por exemplo, a mudança do pH do solo como um fenômeno capaz de alterar o comportamento do diuron no solo.

A sorção de herbicidas é um processo que envolve a capacidade de adsorção ao solo, a precipitação na solução e a absorção por componentes biológicos. Quando não há presença do componente vegetal no sistema, a sorção de um herbicida se torna a junção dos processos de adsorção e precipitação (GIACOMAZZI; COCHET, 2004).

A maioria dos trabalhos (REGITANO et al., 2016; WONG et al., 2016; DOS REIS et al., 2017; QUIRANTES et al., 2017) avaliam a sorção de forma geral, desconsiderando a contribuição de cada componente separadamente (adsorção e precipitação). Essa forma de avaliação pode limitar o entendimento da dinâmica de um herbicida no ambiente, uma vez que,

na maioria das vezes, apenas os coloides orgânicos e minerais do solo são considerados componentes responsáveis pela sorção de um herbicida.

Estudos têm demonstrado que cátions metálicos Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} presentes em solução aquosa podem ser complexados por moléculas de herbicidas, tais como glifosato e 2,4-D, formando precipitados (PEIXOTO et al., 2015; DRZEWIECKA-ANTONIK et al., 2017b). Geralmente, esses cátions metálicos estão disponíveis na solução do solo e podem precipitar herbicidas, aumentando a sorção dessas moléculas.

A calagem do solo é prática comum na agricultura e visa a corrigir a acidez do solo por meio do aumento do pH e dos níveis de Ca^{+2} e Mg^{+2} do solo (GOULDING, 2016). Considerando o potencial dos íons bivalentes em formar complexos insolúveis com moléculas de herbicidas, e que o pH do solo pode alterar a ionização do diuron, levantou-se a hipótese de que a calagem do solo pode alterar o processo de sorção e dessorção do diuron. Assim, o objetivo desse trabalho foi investigar o efeito da calagem e da adição de Ca^{+2} e Mg^{+2} na sorção e dessorção do diuron em diferentes tipos de solo e o comportamento do herbicida em soluções catiônicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Manejo de Plantas Daninhas. Os ensaios de sorção e dessorção foram realizados pela técnica de cromatografia líquida de ultra alta eficiência (*Ultra High Performance Liquid Chromatography* - UHPLC).

Coleta de solos e preparo das amostras

Os solos foram coletados em diferentes Estados da região Nordeste do Brasil: Gleissolo Háplico (GX) de Maceió-AL, Argissolo Vermelho (AV) de Carpina-PE, Latossolo Amarelo Distrófico Típico (LADT) de Tibau-RN, Espodossolo Ferrihumilúvico (EF) de Baía Formosa-RN, Argissolo Vermelho Distrófico Típico (AVDT), Latossolo Vermelho Distrófico Argissólico (LVDA) e Plintossolo Argilúvico Eutrófico Típico (PAET) de Mossoró-RN. Os solos foram secos ao ar, peneirados em malha de 2 mm e caracterizados química e fisicamente (Embrapa, 2009). As coletas foram realizadas em áreas sem histórico de aplicação de herbicidas.

As amostras coletadas de cada região foram separadas em duas sub-amostras. Em uma das sub-amostras foi realizada a correção do pH com calcário dolomítico. Uma curva de

neutralização da acidez foi construída para cada classe de solo, permitindo definir a quantidade de calcário a ser adicionada nas sub-amostras para alcançar a faixa de pH do solo recomendada para a agricultura.

Após a adição de calcário, todas as sub-amostras permaneceram incubadas por 30 dias em local sombreado a uma temperatura de 25 °C. Ao final dos 30 dias, as sub-amostras foram novamente caracterizadas química e fisicamente (Embrapa, 2009), obtendo-se dois grupos de solos (com e sem aplicação de calcário) para cada classe.

Tabela 1. Características químicas das amostras após o período de incubação dos solos coletados em 7 locais da região Nordeste.

Solos	pH água	MO %	P mg dm ⁻³	K mg dm ⁻³	Ca ⁺² -----cmolc dm ⁻³	Mg ⁺² -----cmolc dm ⁻³	Al ⁺³ -----cmolc dm ⁻³	H+Al -----cmolc dm ⁻³	CTC -----cmolc dm ⁻³	V %	m
LADTsc	4.85	1.03	0.51	58.96	0.98	0.19	0.20	4.29	5.98	28.00	11.00
LADTcc	5.50	0.86	0.97	52.11	7.68	0.64	0.00	6.93	15.79	56.00	0.00
GXsc	4.15	3.41	35.63	180.66	2.89	0.70	0.30	9.08	13.71	34.00	6.00
GXcc	6.26	2.72	33.65	174.64	4.95	2.07	0.00	7.92	15.95	50.00	0.00
EFsc	4.88	1.40	6.71	30.01	0.43	0.65	0.20	8.58	10.16	16.00	11.00
EFcc	5.49	1.32	0.25	30.01	5.23	5.80	0.50	10.23	21.75	53.00	4.00
AVsc	4.64	2.52	0.71	34.03	1.52	2.82	0.50	11.88	16.78	30.00	9.00
AVcc	5.58	2.33	0.12	34.03	5.70	5.58	0.20	10.07	18.14	45.00	2.00
AVDTsc	4.43	0.58	0.12	21.98	0.50	1.37	0.40	4.13	6.43	36.00	15.00
AVDTcc	5.77	0.47	1.24	23.99	3.75	2.53	0.50	5.12	7.85	35.00	15.00
LVDAsc	4.58	0.73	0.25	28.00	0.86	0.85	3.30	5.45	7.60	28.00	60.00
LVDAcc	5.86	0.62	2.23	32.02	1.20	1.28	0.30	5.28	8.23	36.00	9.00
PAETsc	5.08	1.24	1.70	64.16	3.50	0.64	0.50	5.78	10.47	45.00	10.00
PAETcc	6.31	1.13	1.44	74.20	3.70	1.07	0.00	4.45	11.30	52.00	0.00

^{sc}solo incubado sem calcário. ^{cc}incubado com calcário. *Análises foram realizadas segundo metodologia proposta pela Empresa Brasileira de Pesquisa à Agricultura EMBRAPA (2009). Laboratório de Análise de Solos da UFRSA.

Tabela 2. Características físicas das amostras após o período de incubação dos solos coletados em 7 locais da região do nordeste brasileiro

Solos	Areia	Silte	Argila
	%		
LADT	67,7	0,6	31,7
GX	50,0	28,0	22,0
EF	85,2	2,3	12,4
AV	49,0	8,0	43,0
AVDT	21,0	36,0	43,0
LVDA	77,6	2,4	20,0
PAET	86,7	4,3	9,0

*Análises foram realizadas segundo metodologia proposta pela Empresa Brasileira de Pesquisa à Agricultura EMBRAPA (2009). Laboratório de Análise de Solos da UFERSA.

Reagentes

Nos estudos foram utilizados reagentes de grau analítico e cromatográfico. O padrão de diuron foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich, com pureza de 99,6%. Uma solução estoque do diuron foi preparada na concentração de 1000 mg L⁻¹ em acetonitrila. As soluções de trabalho foram preparadas por diluição com solução aquosa de CaCl₂ 10 mmol L⁻¹ a partir da solução estoque.

Método Analítico

A quantificação do diuron foi realizada utilizando-se o sistema de cromatografia líquida de ultra alta eficiência, equipado com um detector de arranjo de diodo (DAD) da Shimadzu (modelo nexera X2 SPD-M30A), coluna C₁₈ de aço inox da Shimadzu (Shim-pack XR-ODS III (1,6 µm) 75 mm de comprimento x 2 mm diâmetro interno. As condições cromatográficas utilizadas foram uma fase móvel constituída por água (acidificada a 0,1% com HCOOH) e acetonitrila, na proporção de 3:7. Volume de injeção de 3 µL, uma razão de fluxo de 0,3 mL min⁻¹ e comprimento de onda 245 nm.

Determinação da cinética de sorção e do tempo de equilíbrio

A determinação do tempo de equilíbrio de sorção e as avaliações dos ensaios de sorção e dessorção do diuron nos solos foram feitas segundo as recomendações da OECD (2000). Uma solução de CaCl₂ 10 mmol L⁻¹, contendo 1 mg L⁻¹ de diuron foi preparada a partir da solução

estoque. 10 mL dessa solução foram adicionados em tubos Falcon contendo 2 g de solo. Posteriormente, os tubos foram agitados verticalmente em diferentes intervalos de tempo (10; 20; 30; 60; 120; 240; 480; 720; 960 e 1440 minutos) à temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2260 g, por sete minutos. Em seguida, o sobrenadante foi retirado e filtrado em membrana PVDF de 0,22 μm para “vials” de 1,5 mL.

Esse processo foi repetido para as 7 classes de solos nos dois grupos (com e sem a aplicação de calcário). Posteriormente, as amostras contidas nos “vials” foram submetidas à análise por cromatografia líquida de ultra alta eficiência (UHPLC).

Sorção do diuron

A avaliação da sorção do diuron nos solos foi realizada utilizando soluções de trabalho preparadas a partir da solução estoque em triplicata. As concentrações das soluções de trabalho foram de 0,2; 0,4; 0,73; 1,5; 3; 6 e 12 mg L^{-1} do diuron em solução de CaCl_2 10 mmol L^{-1} . Essas concentrações foram definidas com base na dose comercial recomendada de 0,73 mg L^{-1} . Uma alíquota de 10 mL foi adicionada em cada tubo Falcon contendo 2 g de solo. Em seguida, os tubos foram agitados verticalmente à temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ durante o período definido pelo ensaio de tempo de equilíbrio. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas a 2260 g durante sete minutos. O sobrenadante foi retirado filtrado em membrana de PVDF de 0,22 μm para “vials” de 1,5 mL. Posteriormente, a amostra contida nos “vials” foi analisada por cromatografia para quantificar a concentração do diuron.

As concentrações do diuron que foi sorvido aos solos (C_s), em mg kg^{-1} , foram calculadas por diferença entre a concentração na solução-padrão inicialmente adicionada ao solo e a quantidade encontrada na solução de equilíbrio (C_e). A partir dos valores de C_e e de C_s , ajustou-se a equação de Freundlich ($C_s = K_f C_e^{1/n}$), obtendo-se os coeficientes de sorção, em que K_f e $1/n$ são constantes empíricas que representam a capacidade e intensidade de sorção, respectivamente.

Dessorção do diuron

As análises de dessorção foram realizadas removendo todo o sobrenadante nos tubos com as amostras de solo usadas no ensaio de sorção. Após a retirada de todo sobrenadante, uma alíquota de 10 mL de solução de CaCl_2 10 mmol L^{-1} , isenta de herbicida foi adicionado aos

tubos. Os tubos foram fechados, agitados em misturador vórtex por 10 segundos, e agitados verticalmente à temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ durante o período definido pelo ensaio de tempo de equilíbrio. Posteriormente, o sobrenadante foi recolhido e filtrado com membrana de PVDF de $0,22 \mu\text{m}$ diretamente em “vials” de 1,5 mL. Após esse processo, a amostra contida nos “vials” foi analisada por cromatografia para quantificar a concentração do diuron.

A determinação da quantidade do herbicida que permaneceu sorvida ao solo (C_s), em mg kg^{-1} , após a dessorção foi realizada a partir da diferença entre a concentração do herbicida no solo antes das etapas de dessorção e a concentração na solução de equilíbrio analisada. Os valores de C_s e C_e obtidos no ensaio de dessorção foram ajustados pela equação de Freundlich ($C_s = K_{fd} C_e^{1/n}$).

Comportamento do diuron e dos cátions Ca^{+2} e Mg^{+2} em soluções aquosas

O comportamento do diuron e dos cátions Ca^{+2} e Mg^{+2} quando misturados em solução aquosa foi avaliado por meio de análises cromatográficas e espectrofotometria de absorção atômica. Os tratamentos foram: Ca^{+2} + diuron, Mg^{+2} + diuron, Ca^{+2} + Mg^{+2} + diuron em mistura, e os controles Ca^{+2} , Mg^{+2} e diuron isolados.

Inicialmente, soluções de Ca^{+2} e Mg^{+2} nas concentrações de 0,5; 1,0; 2,5; 5; 7,5 e 10 mmol L^{-1} foram preparadas utilizando CaCl_2 e MgCl_2 grau analítico. Em tubos Falcon, foram adicionadas as soluções de Ca^{+2} e Mg^{+2} , isolados e em mistura (20 mL), sendo adicionados 14,6 μL de uma solução de diuron na concentração de 1000 mg L^{-1} (preparada em acetonitrila). Assim, a concentração final de diuron dentro de cada tubo foi de 0,73 mg L^{-1} (referente a dose comercial do herbicida recomendada).

Os tratamentos controles com Ca^{+2} e Mg^{+2} isolados foram preparados adicionando 20 mL das soluções catiônicas em tubos Falcon, sendo adicionado 14,6 μL de água destilada. O controle para o diuron isolado foi preparado com 20 mL de água destilada, seguido da adição 14,6 μL da solução de diuron na concentração de 1000 mg L^{-1} .

Todos os tubos contendo as soluções foram agitados verticalmente por 8 horas. Em seguida, os tubos foram centrifugados a 2260 g durante sete minutos. O sobrenadante foi recolhido e filtrado em membrana de PVDF $0,22 \mu\text{m}$ diretamente em “vials” de 1,5 mL para quantificar a concentração do diuron por cromatografia. O restante do sobrenadante foi utilizado para quantificar a concentração dos íons presentes na solução. A quantificação de Ca^{+2} e Mg^{+2} foi realizada em espectrofotômetro de absorção atômica (modelo AA-7000) da Shimadzu.

Análise estatística

O teste de razão de máxima verossimilhança foi executado para comparar os parâmetros K_f e K_{fd} dos modelos obtidos a partir dos solos sem e com aplicação de calcário (REGAZZI, 2015). Quando o teste de distribuição de χ^2 é significativo, pressupõe que os parâmetros K_f e K_{fd} nos solos sem e com aplicação de calcário são diferentes. Os valores de K_f e K_{fd} entre os diferentes solos foram comparados de forma descritiva.

Os dados obtidos nos ensaios que avaliaram o comportamento do diuron e dos cátions Ca^{+2} e Mg^{+2} foram comparados usando o valor do intervalo de confiança das médias ao nível de 5% de probabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cinética de sorção e tempo de Equilíbrio do diuron nos solos

Duas fases distintas foram identificadas quando a cinética de sorção do diuron nos diferentes solos (Figura1). De maneira geral, nas primeiras horas ocorre rápida sorção do herbicida aos solos estudados e, em seguida, o sistema tende a atingir o equilíbrio. Todavia, esse tempo de equilíbrio da sorção foi diferente entre os solos. Nos solos LADT, GX, EF e AV, o tempo de equilíbrio foi de 4 horas. Os solos AVDT, LVDA, e PAET apresentaram um tempo de equilíbrio de 8 horas. A aplicação de calcário não alterou o tempo em que o equilíbrio de sorção foi atingido nos 7 solos (Figura 1). A diferença entre os tempos de equilíbrios para as amostras foi definida pela variabilidade dos atributos físico-químicos dos solos avaliados (Tabela 1 e 2). Esses atributos do solo determinam o tipo e a intensidade das interações que ocorrem entre herbicida e solo (MIRZAEI; EBADI; KHAJAVI, 2013; KERSTEN et al., 2014).

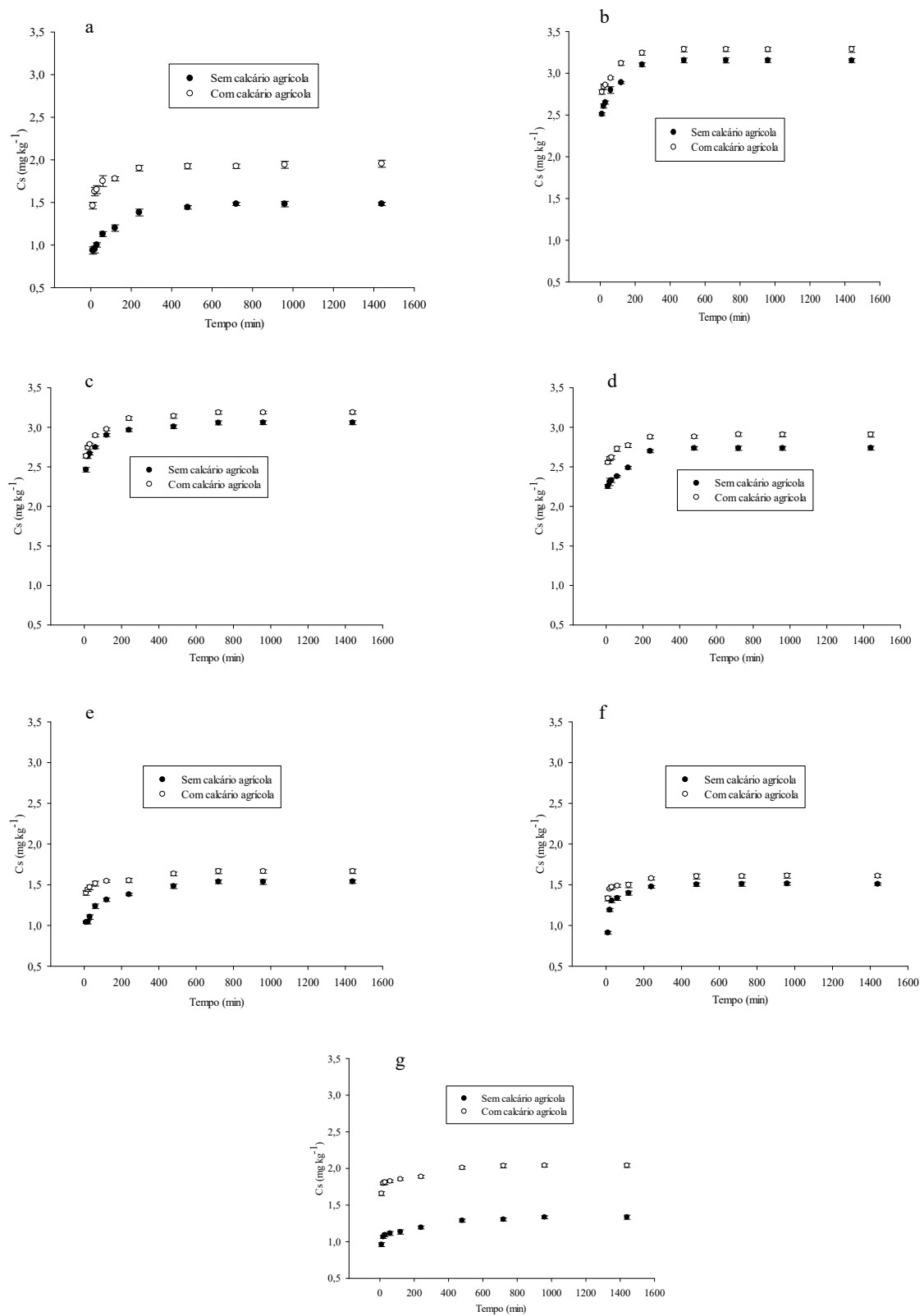


Figura 1. Curva de cinética da sorção do diuron em 7 diferentes solos sem e com aplicação de calcário. (a): LADT; (b): GX; (c): EF; (d): AV; (e): AVDT; (f): LVDA; (g): PAET.

O menor tempo de equilíbrio para os solos GX, EF, AV e LADT comparado aos demais indica que esses solos possuem sítios de adsorção com maior afinidade ao diuron, permitindo uma rápida ligação do herbicida ao solo. A matéria orgânica e o teor de argila são os principais responsáveis pela adsorção do diuron ao solo (RUBIO-BELLIDO et al., 2018). Nesses solos, o teor de matéria orgânica e argila são altos e, portanto, podem adsorver rapidamente o diuron presente na solução do solo.

A menor intensidade na adsorção do diuron encontrada nos solos AVDT, LVAD e PAET pode estar relacionada aos seus teores de matéria orgânica e argila. O solo AVDT apresentou o menor teor de matéria orgânica, ao passo que o PAET teve o menor teor de argila em relação aos outros solos estudados. O solo LVAD apresentou baixos valores tanto para matéria orgânica quanto para argila. Solos que apresentam baixos valores de matéria orgânica e argila, tais como o AVDT, LVAD e PAET, possuem poucos sítios de ligação para adsorção do diuron (GIORI et al., 2014). Nesses solos, a quantidade de superfície adsorvente é reduzida rapidamente na medida em que o diuron é adsorvido. A partir desse momento, uma maior competição pelos sítios de adsorção livres entre as moléculas de diuron disponíveis na solução do solo pode reduzir a velocidade com que o equilíbrio entre as concentrações do herbicida adsorvido e em solução seja atingido, explicando o maior tempo de equilíbrio nos solos AVDT, LVAD e PAET (BORDÓN et al., 2017; YUE et al., 2017).

Sorção do diuron

As isotermas de Freundlich da sorção do diuron nos 7 solos, com e sem aplicação de calcário, são mostradas na Figura 2. O coeficiente de sorção (K_f) dos solos GX, EF e AV foram maiores quando comparado aos demais solos, independentemente da aplicação de calcário (Tabela 3).

Os solos que apresentaram os maiores valores de K_f foram aqueles que continham maior quantidade de matéria orgânica. Mesmo naqueles com baixa quantidade de argila GX e EF (22 e 12,4% respectivamente), a maior quantidade de matéria orgânica permitiu uma maior adsorção do diuron em relação aos solos LADT, AVDT, LVDA e PAET. A interação entre solo e diuron pode ocorrer por meio de ligações de hidrogênio, tanto com oxigênio da carbonila quanto com hidrogênio da amida do grupo funcional presente no herbicida (GIORI et al., 2014), e essas ligações de hidrogênio são evidenciadas nas superfícies dos colóides de argila e orgânicos do solo.

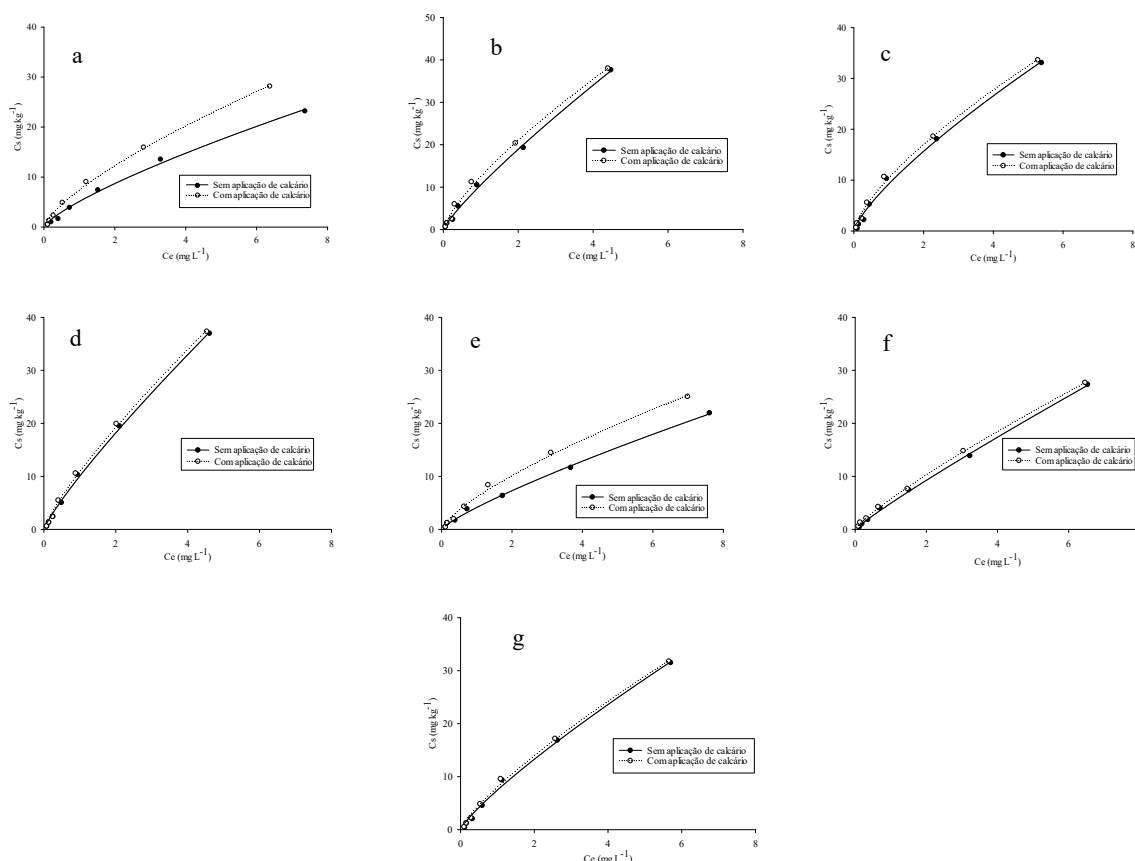


Figura 2. Isotermas de Freundlich da sorção do diuron em 7 diferentes solos sem e com aplicação de calcário. (a): LADT; (b): GX; (c): EF; (d): AV; (e): AVDT; (f): LVDA; (g): PAET.

Apesar da importância da argila na sorção do diuron (RUBIO-BELLIDO et al., 2018), a alta hidrofobicidade desse herbicida eleva a afinidade com os sítios de adsorção lipossolúveis da matéria orgânica. Esse fenômeno ocorre porque o diuron apresenta um anel aromático sem impedimento estérico na molécula, com altos índices de aromaticidade, que permite o estabelecimento de interações de Van der Waals com a matéria orgânica (WANG et al., 2015), aumentando a sorção desse herbicida nos solos GX, EF, e AV.

A maior capacidade de sorção dos solos GX, EF e AV pode reduzir a mobilidade do diuron no solo e, consequentemente, reduz o potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas (NETO et al., 2017), principalmente em áreas com maior declive e descobertas, propensas a altos índices pluviométricos (EL-NAHHAL; HAMDONA, 2017). Apesar de a maior sorção do diuron reduzir o potencial de contaminação de águas, o controle de plantas daninhas em aplicações pré-emergência pode ser prejudicado.

A eficiência do diuron para controlar plantas daninhas em aplicações pré-emergência está diretamente relacionada à disponibilidade do herbicida na solução do solo. Portanto, em solos como LADT, AVDT, LVDA e PAET, a dose aplicada do diuron em pré-emergência deve ser

inferior às doses recomendadas para os solos GX, EF e AV. Essa recomendação diferenciada permite que a eficiência no controle seja alcançada sem aumento no risco de contaminação ambiental para os solos com menor capacidade de sorção.

Tabela 3. Valores de K_f , $1/n$, e R^2 da equação de Freundlich, ajustada para a sorção do diuron em 7 diferentes solos sem e com aplicação de calcário agrícola.

Solo	Coeficientes		
	K_f	$1/n$	R^2
LADT pH=4,85	5,12	0,76	0,99
LADT pH=5,50	7,45	0,72	0,99
GX pH=4,15	10,5	0,85	0,99
GX pH=6,26	12,52	0,75	0,99
EF pH=4,88	9,23	0,76	0,99
EF pH=5,49	10,45	0,70	0,99
AV pH=4,64	10,05	0,86	0,99
AV pH=5,59	10,95	0,82	0,99
AVDT pH=4,43	4,13	0,82	0,99
AVDT pH=5,77	6,13	0,73	0,99
LVDA pH=4,58	4,92	0,91	0,99
LVDA pH=5,86	5,75	0,84	0,99
PAET pH=5,08	7,46	0,83	0,99
PAET pH=6,31	8,06	0,79	0,99

Os valores para o parâmetro K_f das isotermas obtidas nos solos sem e com aplicação de calcário foram diferentes para os solos LADT, GX, EF, AV, AVDT, LVDA pelo teste de verossimilhança de parâmetros a $p \leq 0,05\%$ (Tabela 4). A aplicação de calcário aumentou os K_f para todos os solos avaliados (Tabela 3). O menor aumento observado para o valor de K_f foi no solo EF (8%), ao passo que o maior aumento foi encontrado para o solo AVDT (32%) (Tabela 3).

Os maiores valores de K_f encontrados para os solos com aplicação de calcário indicam uma maior sorção do diuron. No entanto, o teor de matéria orgânica encontrado para todas as classes de solos incubados com calcário foi em média 14% menor em comparação aos solos não incubados (Tabela 1). Esse resultado é contrário a outras pesquisas que encontram relação diretamente proporcional entre sorção do diuron e quantidade de matéria orgânica no solo (AHANGAR et al., 2008; MARTIN et al., 2012; RUBIO-BELLIDO et al., 2015; SMERNIK et al., 2015). Nesses trabalhos, o incremento da quantidade de material orgânico, seja através de biochar, esterco animal ou vegetal, aumentou consideravelmente a sorção do diuron.

Tabela 4. Hipóteses avaliadas, número de graus de liberdade, valores da estatística do teste qui-quadrado e Valor-P ao nível de 5% de probabilidade.

	Modelo	Hipótese de nulidade	Graus de liberdade	X^2_{calc}	Valor-p
LADT	Completo	-	4	1,43	3,84
	Restrito	$K_{fs1}=K_{fs2}$	1		
GX	Completo	-	4	3,79	3,84
	Restrito	$K_{fs1}=K_{fs2}$	1		
EF	Completo	-	4	1,64	3,84
	Restrito	$K_{fs1}=K_{fs2}$	1		
AV	Completo	-	4	1,22	3,84
	Restrito	$K_{fs1}=K_{fs2}$	1		
AVDT	Completo	-	4	3,80	3,84
	Restrito	$K_{fs1}=K_{fs2}$	1		
LVDA	Completo	-	4	3,12	3,84
	Restrito	$K_{fs1}=K_{fs2}$	1		
PAET	Completo	-	4	4,86	3,84
	Restrito	$K_{fs1}=K_{fs2}$	1		

O aumento do pH e dos níveis de Ca^{+2} e Mg^{+2} provavelmente forneceu melhor condição para atividade microbiana do solo, aumentando a mineralização da matéria orgânica (CURTIN; PETERSON; ANDERSON, 2016). Portanto, era esperado que a menor quantidade de matéria orgânica do solo reduzisse a sorção do diuron. Todavia, um efeito contrário foi observado nesse trabalho. Smebye et al. (2016), avaliando o efeito do pH na composição da matéria orgânica do solo, observaram que o aumento do pH elevou a dessorção de componentes mais hidrofílicos da matéria orgânica, restando apenas os grupos mais hidrofóbicos sorvidas ao solo. A elevação do pH dos solos após a incubação com calcário pode ter elevado a dessorção de componentes orgânicos de maior solubilidade, liberando sítios de maior afinidade com o diuron. Portanto, o aumento da hidrofobicidade da matéria orgânica devido à mudança de pH pode explicar a maior sorção do diuron.

Fontecha-Cámara et al. (2007), estudando o comportamento do diuron em soluções potenciométricas, observaram que em pH 6 o diuron existe apenas como molécula neutra. Em valores abaixo desse pH, o diuron é capaz de receber prótons, aumentando o número de moléculas catiônicas. Assim, a mudança do pH do solo devido à incubação com calcário pode também afetar a sorção do diuron.

O aumento do pH do solo aumentou a sorção do diuron nas 7 classes de solo avaliadas (Tabela 3). No entanto, segundo Yang et al. (2004) e Liu et al. (2010), o aumento do pH do solo reduziu a sorção do diuron devido ao menor número de moléculas protonadas do herbicida. A menor densidade de cargas da molécula de diuron reduz as forças de atração coulômbica

(eletrostática) entre o herbicida e os coloides orgânicos e minerais do solo, reduzindo a sorção (LIU et al., 2010), contrariando os resultados encontrados nesse trabalho.

Dessorção do diuron

As isotermas de Freundlich da dessorção do diuron nos 7 solos, com e sem aplicação de calcário, estão apresentadas na Figura 3.

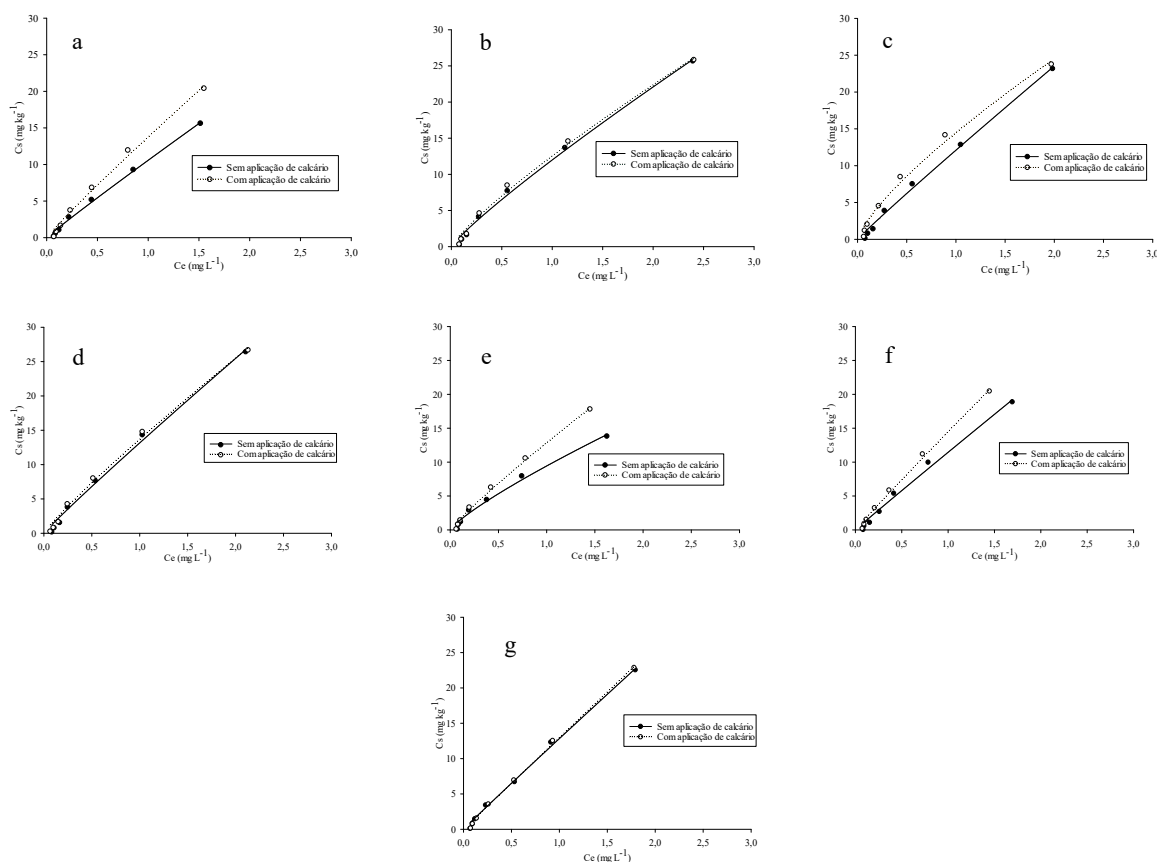


Figura 3. Isotermas de Freundlich da dessorção do diuron em 7 diferentes solos, sem e com aplicação de calcário. (a): LADT; (b): GX; (c): EF; (d): AV; (e): AVDT; (f): LVDA; (g): PAET.

Os solos GX, EF, AV e PAET não incubados com calcário apresentaram os maiores valores de K_{fd} , comparado aos demais solos avaliados (Tabela 5). O maior valor para o parâmetro K_{fd} indica que uma menor dessorção do diuron está ocorrendo nos solos. A menor dessorção de um herbicida mostra a maior estabilidade das ligações entre o solo e herbicida.

Os solos com menor dessorção apresentaram maior quantidade de matéria orgânica. O caráter hidrofóbico do diuron permite maior adsorção do herbicida com as frações orgânicas do solo. Além disso, a matéria orgânica possui sítios diferenciados de ligação, permitindo a

adsorção por meio de ligações de Van der Waals, eletrostática e de hidrogênio (MARTIN et al., 2012; RUBIO-BELLIDO et al., 2015; SMERNIK et al., 2015).

Tabela 5. Valores de K_{fd} , $1/n$, e R^2 da equação de Freundlich, ajustada para a dessorção do diuron em 7 diferentes solos sem e com aplicação de calcário agrícola.

Solo	Coeficientes		
	K_{fd}	$1/n$	R^2
LADT pH=4,85	10,57	0,95	0,99
LADT pH=5,50	13,77	0,93	0,99
GX pH=4,15	11,98	0,88	0,99
GX pH=6,26	12,54	0,83	0,99
EF pH=4,88	12,10	0,95	0,99
EF pH=5,49	14,49	0,75	0,98
AV pH=4,64	13,15	0,95	0,99
AV pH=5,59	13,71	0,89	0,99
AVDT pH=4,43	9,42	0,82	0,98
AVDT pH=5,77	12,87	0,90	0,99
LVDA pH=4,58	10,44	0,98	0,98
LVDA pH=5,86	13,49	0,96	0,99
PAET pH=5,08	12,82	0,98	0,99
PAET pH=6,31	12,99	0,99	0,99

As diversas ligações estabelecidas entre o diuron e a matéria orgânica aumenta a estabilidade da ligação, reduzindo a dessorção do diuron. Nos solos GX, EF, AV e PAET, uma maior energia é necessária para remover o diuron adsorvido, o que pode reduzir a mobilidade e o risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas.

Outro fato importante que deve ser considerado é o potencial toxicológico dos metabólicos gerados devido à degradação do diuron. A biodegradação do diuron tem como principal metabólito secundário o 3,4-dicloroanilina, e este metabólito tem potencial toxicológico mais elevado que o diuron (VILLAYERDE et al., 2017). Portanto, a menor dessorção do diuron nos solos GX, EF, AV e PAET pode reduzir a intoxicação de agentes biológicos no solo, uma vez que adsorvidos ao solo os microrganismos não são capazes de transformar o diuron no seu metabólito secundário (VILLAYERDE et al., 2017).

Os valores para o parâmetro K_{fd} das isotermas foi diferente nos solos LADT, GX, EF, AV, AVDT, LVDA pelo teste de verossimilhança de parâmetros a $p \leq 0,05$ (Tabela 6). A aplicação de calcário aumentou os K_{fd} para os solos LADT, GX, EF, AV, AVDT, LVDA (Tabela 5). Como relatado, o aumento do pH do solo pode elevar a hidrofobicidade da matéria orgânica devido a mudança de sua composição (SMEBYE et al., 2016). Esse fato pode

aumentar a estabilidade da adsorção do diuron com a matéria orgânica do solo incubados com calcário, resultando em menor dessorção do herbicida.

Tabela 6. Hipóteses avaliadas, número de graus de liberdade, soma de quadrados do resíduo, valores da estatística do teste qui-quadrado e Valor-P ao nível de 5% de probabilidade.

	Modelo	Hipótese de nulidade	Graus de liberdade	X^2_{calc}	Valor-p
LADT	Completo	-	4	3,34	3,84
	Restrito	$K_{fd1}=K_{fd2}$	1		
GX	Completo	-	4	1,40	3,84
	Restrito	$K_{fd1}=K_{fd2}$	1		
EF	Completo	-	4	1,61	3,84
	Restrito	$K_{fd1}=K_{fd2}$	1		
AV	Completo	-	4	2,03	3,84
	Restrito	$K_{fd1}=K_{fd2}$	1		
AVDT	Completo	-	4	2,97	3,84
	Restrito	$K_{fd1}=K_{fd2}$	1		
LVDA	Completo	-	4	0,97	3,84
	Restrito	$K_{fd1}=K_{fd2}$	1		
PAET	Completo	-	4	4,60	3,84
	Restrito	$K_{fd1}=K_{fd2}$	1		

No entanto, menor atração eletrostática entre solo e herbicida pode ocorrer nos solos incubados com calcário devido à desprotonação do diuron, transformando esse herbicida em uma molécula neutra. Essa mudança no estado de protonação do herbicida reduz a força da ligação com as cargas negativas das argilas e dos grupos funcionais fenólicos e carboxílicos comumente presentes na fração orgânica do solo (YANG et al., 2004; LIU et al., 2010). Esse efeito eletrostático é comum para herbicidas de caráter ácido fraco (NETO et al., 2017). Diferentemente do diuron, o aumento do pH eleva a eletronegatividade da molécula do herbicida e a repulsão com as cargas negativas. Consequentemente, uma maior dessorção é observada entre herbicidas ácidos fracos e o solo.

A avaliação da sorção e dessorção do diuron nos solos sem e com a aplicação de calcário agrícola mostra que outros fenômenos podem estar envolvidos e precisam ser mais bem compreendidos, uma vez que os resultados encontrados nesse trabalho são divergentes de outros já publicados. Após a aplicação de calcário, é possível observar que, além do pH e da matéria orgânica, outras mudanças ocorrem no solo. Dentre as mudanças, é evidente o aumento nos teores de Ca^{+2} e Mg^{+2} , e esses cátions podem interagir com moléculas de herbicidas, alterando algumas propriedades do herbicida (DRZEWIECKA-ANTONIK et al., 2017a; DRZEWIECKA-ANTONIK et al., 2017b)

Interação entre diuron e cátions Ca^{+2} e Mg^{+2} em soluções aquosas

A presença de Ca^{+2} , Mg^{+2} e da mistura $\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$ na solução reduziu a concentração de diuron disponível nas soluções aquosas (Figura 4). A redução média da quantidade de diuron foi de 54,46; 47,32 e 52,34 % para as soluções de Ca^{+2} , Mg^{+2} e a mistura $\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$, respectivamente (Figura 4).

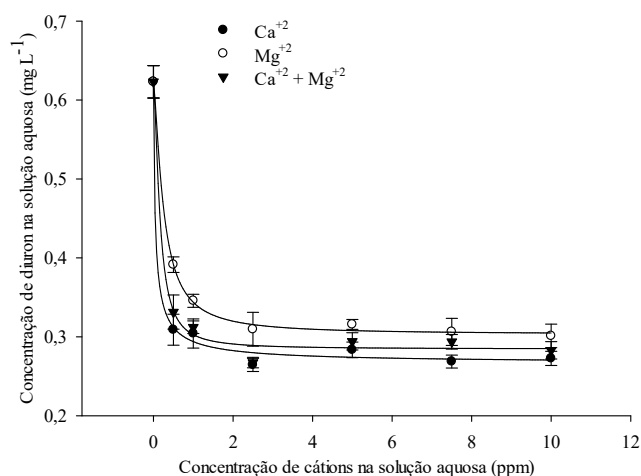


Figura 4. Concentração de diuron na solução aquosa contendo Ca^{+2} , Mg^{+2} e a mistura $\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$. Barras representam o intervalo de confiança das médias ao $p \leq 0,05$.

A menor quantidade de diuron em soluções catiônicas pode ser uma evidência de que um processo de precipitação do herbicida pode estar ocorrendo. Estudos avaliaram a capacidade de íons mono e bivalentes em formar complexos com o 2,4-D e glifosato, e em ambos os casos foi evidenciado que esses cátions podem interagir com regiões específicas das moléculas dos herbicidas, gerando novas unidades complexas de menor solubilidade (PEIXOTO et al., 2015; DRZEWIECKA-ANTONIK et al., 2017b). Em um estudo teórico sobre as possíveis interações entre o atrazina e o íon Ca^{+2} , os autores relatam que esse íon pode formar complexos atrazina-Ca, sendo necessários apenas sítios capazes de promover uma atração eletrostática entre o herbicida e o íon (BESSAC; HOYAU, 2011; BESSAC; HOYAU, 2013).

Os cromatogramas para o diuron em soluções aquosas sem a presença (a) e com a presença de Ca^{+2} (b) e Mg^{+2} (c) mostram que a concentração do diuron é reduzida quando os cátions estão presentes na solução. Além disso, nenhum outro pico de absorção diferente foi detectado quando o diuron foi misturado tanto com o Ca^{+2} quanto com o Mg^{+2} . Esse fato reforça a hipótese de que um processo de precipitação pode estar ocorrendo entre o diuron e os cátions Ca^{+2} e Mg^{+2} .

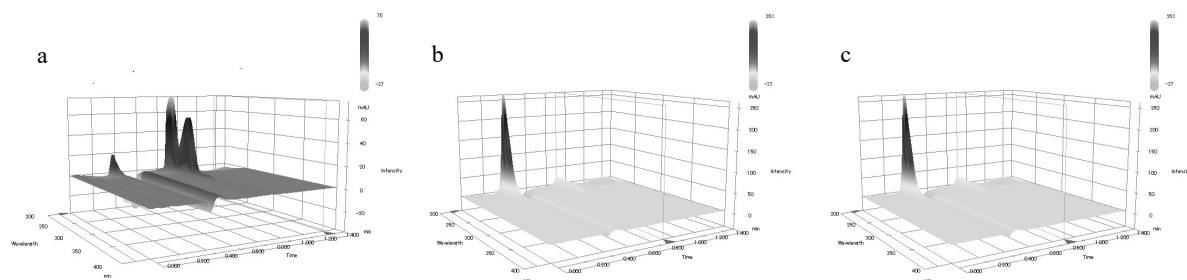


Figura 5. Cromatogramas do diuron em solução aquosa na ausência (a) e na presença dos cátions Ca^{+2} (b) e Mg^{+2} (c).

A molécula de diuron possui dois átomos de Cl ligado em seu anel aromático (Figura 6).

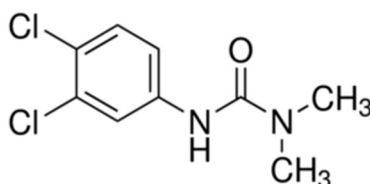


Figura 6. Forma estrutural do diuron.

Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/d2425?lang=pt®ion=BR>.

A presença dos átomos de Cl pode, teoricamente, atrair os elétrons dos átomos de carbono, formando uma região de maior eletronegatividade (JACKMAN; STERNHELL, 2013). Essa região de maior eletronegatividade pode ter atraído íons Ca^{+2} e Mg^{+2} , formando estruturas complexas diuron-Ca ou diuron-Mg. Esses complexos podem ter se precipitado na solução após a centrifugação das amostras antes da coleta do sobrenadante, elevando os valores de sorção encontrados em solos incubados com calcário agrícola.

Outro ponto importante que deve ser considerado é o comportamento dos cátions na solução com o diuron. A quantificação por espectrofotometria de absorção atômica mostrou que a presença do herbicida na solução reduziu as concentrações de Ca^{+2} e Mg^{+2} em 20 e 14% (Figura 7), sustentando a evidência de que o diuron e os átomos de Ca^{+2} e Mg^{+2} podem formar complexos que se precipitam na solução.

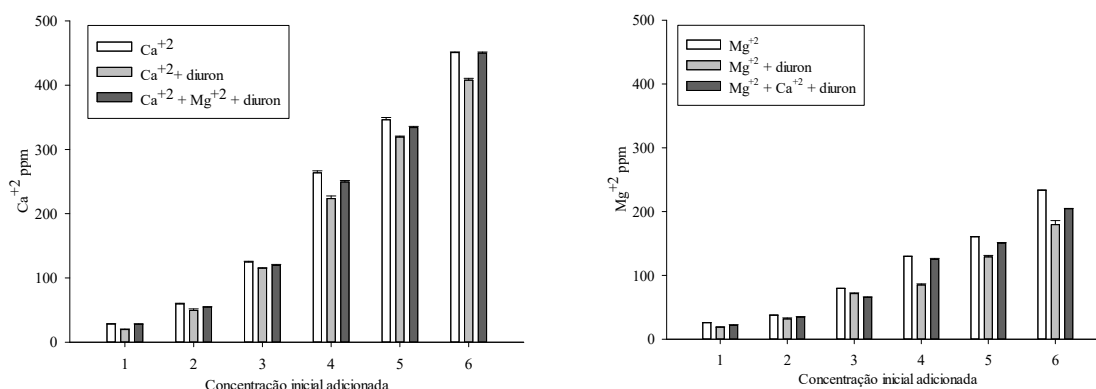


Figura 7. Concentração de Ca^{+2} e Mg^{+2} em soluções aquosas contendo diuron ($0,73 \text{ mg L}^{-1}$). Barras representam o intervalo de confiança das médias ao $p \leq 0,05$. Os pontos 1; 2; 3; 4; 5 e 6 do eixo x, respectivamente, representam as concentrações 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Fontecha-Cámara et al. (2007) avaliaram a sorção do diuron em duas condições de pH e duas concentrações de KCl, percebendo que o aumento na concentração de KCl reduziu a solubilidade do diuron de 37 mg L^{-1} para 28 mg L^{-1} . Na condição de maior concentração de KCl, foi encontrada também menor concentração do diuron na solução. No entanto, os autores relatam que a menor concentração do diuron na solução é resultado da maior sorção do diuron à fibra de carbono devido ao aumento no número de interações hidrofóbicas.

Contrariando esses autores, esse trabalho mostra que a redução do diuron na solução aquosa de KCl pode ser resultado da precipitação do herbicida devido à formação de um complexo diuron- K^+ , assim como o complexo diuron- Ca^{+2} e diuron- Mg^{+2} . A capacidade do Ca^{+2} e Mg^{+2} de formar complexos com o diuron ajuda a explicar os resultados dos ensaios de sorção e dessorção.

A aplicação de calcário agrícola aumentou a sorção do diuron nos solos LADT, GX, EF, AV, AVDT, LVDA, porém o fenômeno que explicaria a maior sorção pode ser resultado da maior precipitação do herbicida, e não da adsorção aos colóides orgânicos e minerais. Além disso, a energia necessária para romper os complexos gerados entre cátions e herbicidas é alta, formando compostos de alta estabilidade (BESSAC; HOYAU, 2013; DRZEWIECKA-ANTONIK et al., 2017a). Essa condição explica a menor dessorção encontrada nesse trabalho em solos com maior pH, Ca e Mg.

A aplicação de calcário aumentou os valores de Kf_s e Kf_d no solo PAET, no entanto esse aumento não foi significativo pelo teste de verossimilhança. Nesse solo, o aumento nos níveis de Ca^{+2} e Mg^{+2} foi o menor observado em comparação com outros solos, e assim um menor número de moléculas de diuron pode ter se ligado aos cátions Ca^{+2} e Mg^{+2} . Essa condição

reforça a teoria da precipitação do diuron devido à formação de complexos com cátions presentes na solução do solo.

A incubação dos solos com calcário aumentou o pH e os níveis de Ca^{+2} e Mg^{+2} do solo. Em condição de maior pH, o número de moléculas protonadas de diuron é menor, permitindo a maior atração eletrostática entre os cátions Ca^{+2} e Mg^{+2} e o diuron. Assim, em condições de alto pH e cátions disponíveis na solução, maior número de complexos formados pode ocorrer, aumentando a precipitação do herbicida. Estudos que avaliaram o efeito do pH na sorção do diuron encontraram menor adsorção em condições de maior pH. Nesses trabalhos, os autores utilizaram ácidos e bases fortes (HCl e NaOH) para alterar o pH do meio. Nessa situação, o efeito da adição de cátions pode não ser observado como nesse trabalho, explicando a menor sorção encontrada (YANG et al., 2004; LIU et al., 2010).

No entanto, é importante considerar que o calcário agrícola é o principal agente usado para alterar o pH dos solos agrícolas. Portanto, desconsiderá-lo nos experimentos visando a entender o efeito do pH na sorção de herbicidas pode levar a falsas interpretações. Rocha et al. (2013) avaliaram o efeito da mudança do pH do solo na sorção e dessorção do diuron utilizando o calcário agrícola para alterar o pH do solo. Nesse trabalho, maior sorção e menor dessorção também foram encontradas nos solos incubados com calcário.

As evidências encontradas nesse trabalho permitem melhor compreensão do comportamento do diuron em uma situação frequente nos campos agrícolas. O indício da precipitação do diuron devido à presença de cátions Ca^{+2} e Mg^{+2} pode afetar diretamente a eficiência do herbicida no campo, uma vez que os complexos Ca-diuron e Mg-diuron podem não apresentar a mesma ação herbicida no controle de plantas daninhas. Além disso, é necessário avaliar a mobilidade desses complexos nos solos para que o risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas seja estimado.

CONCLUSÃO

O aumento do pH e a adição de Ca^{2+} e Mg^{2+} , por meio da aplicação de calcário agrícola, aumentam a sorção e reduzem a dessorção do diuron nos solos avaliados. O comportamento do diuron em soluções catiônicas de cálcio e magnésio indica que um processo de precipitação pode ser responsável pelo aumento da sorção e redução da dessorção nos solos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHANGAR, A. G. et al. Clear effects of soil organic matter chemistry, as determined by NMR spectroscopy, on the sorption of diuron. **Chemosphere**, v. 70, n. 7, p. 1153-1160, 2008.
- BESSAC, F.; HOYAU, S. Pesticide interaction with environmentally important cations: A theoretical study of atrazine in interaction with two Ca^{2+} cations. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1022, p. 6-13, 2013.
- BESSAC, F.; HOYAU, S. Pesticide interaction with environmentally important cations: A theoretical study of atrazine. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 966, n. 1-3, p. 284-298, 2011.
- BOLLMANN, U. E. et al. Polyacrylate–water partitioning of biocidal compounds: Enhancing the understanding of biocide partitioning between render and water. **Chemosphere**, v. 119, p. 1021-1026, 2015.
- BORDÓN, A. G. et al. Sorption and Desorption of Cyhalofop-Butyl on Mesopotamic Agricultural Soils. **Chemistry Select**, v. 2, n. 4, p. 1658-1662, 2017.
- CURTIN, D.; PETERSON, M. E.; ANDERSON, C. R. pH-dependence of organic matter solubility: Base type effects on dissolved organic C, N, P, and S in soils with contrasting mineralogy. **Geoderma**, v. 271, p. 161-172, 2016.
- DOS REIS, F. C. et al. Leaching of Diuron, Hexazinone, and Sulfometuron-methyl Applied Alone and in Mixture in Soils with Contrasting Textures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 65, n. 13, p. 2645-2650, 2017.
- DRZEWIECKA-ANTONIK, A. et al. Coordination environment of new Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes with 4-bromophenoxyacetic acid: Structural, spectroscopic and theoretical studies. **Polyhedron**, v. 133, p. 54-62, 2017b.
- DRZEWIECKA-ANTONIK, A. et al. The Co (II), Ni (II) and Cu (II) complexes with herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid–Synthesis and structural studies. **Chemical Physics Letters**, v. 667, p. 192-198, 2017a.
- EMBRAPA SOLOS. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2^a. ed. ver. ampl-Brasília-DF. 2009. 626 p.
- EL-NAHHAL, Y.; HAMDONA, N. Adsorption, leaching and phytotoxicity of some herbicides as single and mixtures to some crops. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 22, p. 17-25, 2017.
- FONTECHA-CÁMARA, M. A. et al. Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber. **Langmuir**, v. 23, n. 3, p. 1242-1247, 2007.
- GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: a review. **Chemosphere**, v. 56, n. 11, p. 1021-1032, 2004.

GIORI, F. G. et al. Sugarcane straw management and soil attributes on alachlor and diuron sorption in highly weathered tropical soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 49, n. 5, p. 352-360, 2014.

GOULDING, K. W. T. Soil acidification and the importance of liming agricultural soils with particular reference to the United Kingdom. **Soil Use and Management**, v. 32, n. 3, p. 390-399, 2016.

JACKMAN, L. M.; STERNHELL, S. Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry: International Series in Organic Chemistry. **Elsevier**, 2013.

KERSTEN, M. et al. Adsorption of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) by goethite. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 20, p. 11803-11810, 2014.

LIU, Y. et al. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1, p. 462-468, 2010.

MARTIN, S. M. et al. Marked changes in herbicide sorption-desorption upon ageing of biochars in soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 231, p. 70-78, 2012.

MENDES, K. F. et al. Leaching of a Mixture of Hexazinone, Sulfometuron-Methyl, and Diuron Applied to Soils of Contrasting Textures. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 227, n. 8, p. 1-9, 2016.

MIRZAEI, A.; EBADI, A.; KHAJAVI, P. Kinetic and equilibrium modeling of single and binary adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA) onto nano-perfluorooctyl alumina. **Chemical Engineering Journal**, v. 231, p. 550-560, 2013.

NETO, M. D. de C. et al. Leaching of imidazolinones in soils under a clearfield system. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 63, n. 7, p. 897-906, 2017.

OECD – Organization for Economic Co-operation and Development: **guidelines for testing of chemicals, adsorption-desorption using a batch equilibrium method, 106**. OECD, Paris, France, 2000, 44p.

PEIXOTO, M. M. et al. Study of the Stepwise Deprotonation Reactions of Glyphosate and the Corresponding pKa Values in Aqueous Solution. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 21, p. 5241-5249, 2015.

PETTER, F. A. et al. Biochar Increases the Sorption and Reduces the Potential Contamination of Subsurface Water with Diuron in Sandy Soil. **Pedosphere**, 2017.

QUIRANTES, M.; NOGALES, R.; ROMERO, E. Sorption potential of different biomass fly ashes for the removal of diuron and 3, 4-dichloroaniline from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 331, p. 300-308, 2017.

ROCHA, P. R. R. et al. Sorção e dessorção do diuron em quatro latossolos brasileiros. **Planta Daninha**, Viçosa-MG, v. 31, n. 1, p. 231-238, 2013.

REGAZZI, A. J. Teste para verificar a igualdade de parâmetros e a identidade de modelos de regressão não-linear/test for parameter equality in nonlinear regression models. **Ceres**, v. 50, n. 287, p. 9-26, 2015.

REGITANO, J. B. et al. Effect of soil water content on the distribution of diuron into organomineral aggregates of highly weathered tropical soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 20, p. 3935-3941, 2016.

RUBIO-BELLIDO, M.; MORILLO, E.; VILLAYERDE, J. Assessment of soil diuron bioavailability to plants and microorganisms through non-exhaustive chemical extractions of the herbicide. **Geoderma**, v. 312, p. 130-138, 2018.

RUBIO-BELLIDO, M. et al. Assisted attenuation of a soil contaminated by diuron using hydroxypropyl- β -cyclodextrin and organic amendments. **Science of The Total Environment**, v. 502, p. 699-705, 2015.

SINGH, B. et al. Soil characteristics and herbicide sorption coefficients in 140 soil profiles of two irregular undulating to hummocky terrains of western Canada. **Geoderma**, v. 232, p. 107-116, 2014.

SMEBYE, A. et al. Biochar amendment to soil changes dissolved organic matter content and composition. **Chemosphere**, v. 142, p. 100-105, 2016.

SMERNIK, R. J.; KOOKANA, R. S. The effects of organic matter–mineral interactions and organic matter chemistry on diuron sorption across a diverse range of soils. **Chemosphere**, v. 119, p. 99-104, 2015.

SIGMA-ALDRICH. **DIURON**. Disponível em: <
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/d2425?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 14 fev. 2018.

VILLAYERDE, J. et al. Bioremediation of diuron contaminated soils by a novel degrading microbial consortium. **Journal of Environmental Management**, v. 188, p. 79-386, 2017.

WANG, D. et al. Phenylurea herbicide sorption to biochars and agricultural soil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 50, n. 8, p. 544-551, 2015.

WONG, A. et al. Study on the cross-linked molecularly imprinted poly (methacrylic acid) and poly (acrylic acid) towards selective adsorption of diuron. **Reactive and Functional Polymers**, v. 100, p. 26-36, 2016.

YANG, Y. et al. pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. **Langmuir**, v. 20, n. 16, p. 6736-6741, 2004.

YUE, L. et al. Adsorption–desorption behavior of atrazine on agricultural soils in China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 57, p. 180-189, 2017.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os herbicidas são substâncias exógenas ao meio ambiente, existindo a necessidade de se compreender seu comportamento nos ecossistemas naturais, como forma de aumentar a eficiência no controle das plantas daninhas e evitar/reduzir a contaminação ambiental.

Tradicionalmente, estudos de sorção e dessorção do diuron em solos brasileiros foram realizados utilizando-se amostras de poucos solos e, frequentemente, foi desconsiderado o uso de ferramentas estatística para explicar os fenômenos observados. Além disso, os resultados foram muitas vezes interpretados considerando o herbicida com caráter não iônico, o que pode ter levado a conclusões equivocadas.

A presente pesquisa apresenta importante contribuição no entendimento dos fatores relacionados com o comportamento do diuron em solos brasileiros. No estudo, ficou demonstrado que a sorção e dessorção do diuron depende diretamente dos atributos do solo e que a análise multivariada pode ser utilizada como ferramenta para o agrupamento de diferentes solos para o estudo da sorção e dessorção do herbicida. Neste sentido, o aumento do pH do solo e a adição dos cátions Ca^{+2} e Mg^{+2} , prática utilizada para corrigir a acidez dos solos brasileiros com a aplicação de calcário, contribui para aumentar a sorção do diuron, com fortes indícios de ocorrência de precipitação do herbicida com os cátions citados.