

SORÇÃO DE IMAZAQUIN EM LATOSSOLOS ÁCRICOS

WADSON SEBASTIÃO DUARTE DA ROCHA

Engenheiro Agrônomo

Orientador: Prof. Dr. **LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI**

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Agronomia, Área de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Dezembro – 1999

DEDICO

À minha amada esposa Adriana,
à minha mãe, Rita de Cássia, (*In memoriam*),
ao meu pai, Antonio, e
meus irmãos, Wanderson, Wesley e Welca.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Solos e Nutrição de Plantas pela oportunidade de ingresso no curso de Pós-Graduação.

Ao amigo e Professor Dr. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni, pela confiança, e orientação dedicada. Também, aos funcionários do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” (ESALQ/USP).

Em especial à Dr. Jussara Borges Regitano pesquisadora da Seção de Ecotoxicologia do CENA/USP, por acreditar no meu potencial, pela amizade e aprendizado, das análises laboratoriais e redação científica. Ao Dr. Valdemar Luis Tornisielo, pela amizade e disponibilidade na solução de dúvidas.

À amiga e técnica de laboratório Rosângela Aparecida De Gaspari, e a todos os técnicos, funcionários, estudantes e estagiários da Seção de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP).

Ao Professor José Carlos Casagrande e aos funcionários do Centro de Ciências Agrárias da UFSCar, pela ajuda na incubação das amostras.

Em especial à Adriana Fonseca Côrtes, pela ajuda nas análises laboratoriais, pelo estímulo, pela compreensão, pela dedicação e amor.

Ao CNPq pela concessão da Bolsa de Estudo, sem a qual não teria condições de cursar o Mestrado.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	vi
SUMMARY.....	viii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1 Características do imazaquin.....	4
2.2 A sorção de herbicidas.....	6
2.2.1 Composição orgânica.....	6
2.2.2 Tipo e conteúdo de argila.....	9
2.2.3 pH da solução do solo.....	11
2.2.4 Isoterma de sorção.....	15
2.3 Os solos ácidos.....	17
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	20
3.1 Solos.....	20
3.2 Análises químicas, físicas e mineralógicas.....	20
3.2.1 Análises químicas.....	21
3.2.1.1 Densidade de carga negativa permanente e variável.....	22
3.2.2 Análises físicas.....	22
3.2.3 Análise mineralógica qualitativa.....	23
3.2.4 Análise mineralógica quantitativa.....	23
3.3 Incubação dos solos.....	23
3.4 Curvas de sorção de imazaquin.....	24
3.4.1 Preparo das amostras de solos.....	25
3.4.2 Estudos de sorção.....	25
3.4.3 Preparo das soluções estoques de imazaquin.....	25
3.4.3.1 Condução do teste de sorção.....	25
3.4.3.2 Cálculo da constante de sorção.....	26
3.4.3.3 Modelo de Regitano et al. (1997).....	27
3.5 Dessorção parcial.....	27
3.6 Correlações.....	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1 Atributos dos solos.....	29
4.2 Sorção.....	32
4.2.1 Coeficiente de sorção de Freundlich.....	32

4.2.2	Coeficiente de dissociação.....	37
4.2.3	Coeficiente de dissociação normalizado para o conteúdo de carbono orgânico.....	41
4.3	Dessorção parcial.....	45
5	CONCLUSÕES.....	50
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51

SORÇÃO DE IMAZAQUIN EM LATOSSOLOS ÁCRICOS

Autor: WADSON SEBASTIÃO DUARTE DA ROCHA

Orientador: Prof. LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI

RESUMO

O herbicida imazaquin é uma molécula orgânica com grupos funcionais ionizáveis (um ácido e um básico), sendo sua sorção dependente do pH, da carga elétrica líquida do solo e do teores de óxidos e do carbono orgânico. Neste trabalho foi estudada a sorção do imazaquin nas camadas superficiais e subsuperficiais de um Latossolo Vermelho acriférrico (LVwf) textura argilosa, de um Latossolo Amarelo ácrico (LAW) textura média e de um Nitossolo Vermelho eutroférrico (NVef), em quatro diferentes valores de pH. As amostras foram coletadas em camadas de 0 a 0,2 m para todos os solos e de 1,0 a 1,4 m para o LVwf, de 1,0 a 1,3 m para o LAW e de 0,8 a 1,0 m para o NVef. Utilizaram-se moléculas radiomarcadas com carbono-14, e determinou-se a quantidade sorvida pela diferença entre a quantidade aplicada e aquela remanescente em solução. Na seqüência, foram realizadas duas etapas de dessorção, com CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, e a porcentagem parcialmente dessorvida foi determinada pela diferença entre a quantidade inicialmente sorvida e a que ficou retida pelo solo após a dessorção

parcial (determinada por oxidação das amostras). Os resultados foram ajustados à equação linearizada de Freundlich, para determinação do coeficiente de sorção (K_f). Foi calculado o coeficiente de dissociação (K_d) e o K_{oc} (K_d normalizado para o conteúdo de carbono orgânico). De maneira geral, o herbicida apresentou baixa sorção aos solos. Tanto em superfície quanto em profundidade, a sorção diminuiu e a porcentagem parcialmente dessorvida aumentou com a elevação do pH. Considerando os valores de K_d e pH até 5,8, a sorção foi maior no horizonte subsuperficial dos LVwf e LAw, devido à carga líquida positiva e à adsorção específica, resultado do baixo teor de matéria orgânica e dos elevados conteúdos de óxidos de ferro e de alumínio. Já no NVef a sorção foi maior em superfície que em subsuperfície, resultado das interações hidrofóbicas, o que não ocorreu quando foi considerado os valores de K_{oc} . Considerando as amostras superficiais, a porcentagem parcialmente dessorvida foi maior nos Latossolos, resultado da menor interação hidrofóbica e o bloqueio dos sítios de troca dos óxidos e hidróxidos pela maior quantidade de carbono orgânico (C.O.). Já em subsuperfície, o LAw foi o que apresentou maior porcentagem do herbicida parcialmente dessorvido, devido a sua menor quantidade de óxidos de ferro de alumínio e argila. Quando a carga elétrica líquida do solo foi positiva e/ou a quantidade de C.O. foi muito baixa, não foi possível prever a sorção de imazaquin considerando apenas a especiação da molécula e a sua partição à fração orgânica do solo.

SORPTION OF IMAZAQUIN ON ACRIC OXISOLS

Author: WADSON SEBASTIÃO DUARTE DA ROCHA

Adviser: Prof. LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI

SUMMARY

Imazaquin herbicide is an organic molecule which presents ionizable functional groups and, therefore, its sorption depends on soil pH, net electrical charges, of the oxides and organic carbon. In the present research, sorption of imazaquin was evaluated on an Anionic “Rhodic” Acrudox (RA), Anionic “Xanthic” Acrudox (XA) and Rhodic Kandiudalf (RK) at different soil depths and four pH values. The samples was collected on surface layer (0 - 0,2 m) for all soils and of 1,0 up to 1,4 m to the RA, of 1,0 up to 1,3 m to the XA and of 0,8 up to 1,0 m to the RK. Radiolabelled (^{14}C) molecule was employed to study imazaquin sorption. Sorption was estimated by the difference between applied concentration and those remaining in solution. After two stages of the desorption, with CaCl_2 0.01 mol L^{-1} , the imazaquin desorbed partial percentage was estimated by the difference between imazaquin initially sorbed and that remained in the soil after parcial desorption (estimated by samples combustion). The sorption data were fitted to Freundlich equation to determine the sorption coefficient values (K_f). The

dissociation coefficient (K_d) and K_{oc} (K_d /organic carbon) were also evaluated. Overall, sorption was low in the studied soils. At any soil depth, sorption decreased, and desorbed partial percentage increased as the pH increased. Considering the K_d on pH values below 5.8, the sorption was higher in RA and XA on subsurface than in surface, probably due to the positive charges and specific adsorption, as a result of the low organic matter and high Al and Fe oxides contents. However, in the RK, the sorption (K_d) was higher in the surface than in the subsurface layer, as a result of the hydrophobic interactions, although it did not occur when considering the K_{oc} values. In the surface samples, the partial desorbed percentage was higher in the Oxisols, due to the smaller hydrophobic interaction and the blocking of the oxides and hydroxides exchange sites by organic carbon. However, on XA subsurface, the partial desorption was higher, due to its small aluminum and iron oxides and clay contents. When the net charges were positive and/or organic carbon content was smaller, it was not possible to predict imazaquin sorption only from molecule speciation and its hydrophobic partition into soil organic fractions.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de solos e águas pelo uso de pesticidas pode comprometer os ecossistemas ambientais e a saúde do homem. Para prevenir contaminações do ambiente, é preciso conhecer com certo detalhe a dinâmica e o destino dos pesticidas após sua aplicação, que é bastante influenciada pelo mecanismo de sorção (retenção) às partículas do solo. Para compreender os mecanismos de sorção de um pesticida ao solo, é fundamental conhecer as características físico-químicas do solo e da molécula.

No ano de 1994, de um total de US\$ 1,4 bilhão gasto com produtos fitossanitários por agricultores brasileiros, mais de US\$ 770 milhões foram relativos a herbicidas (55 % do total) e, destes, mais de US\$ 350 milhões na soja. Este valor é um pouco inferior ao gasto com a soma de herbicidas + fungicidas + inseticidas em cana-de-açúcar + citros + milho (total de US\$ 390 milhões), e quinze vezes maior do que o gasto com inseticidas em hortaliças + morango + tomate (US\$ 24 milhões), por exemplo. A tendência tem se mantido nos últimos anos, e mostra a magnitude do consumo de herbicidas na cultura da soja.

O imazaquin é um herbicida pré e pós-emergente de largo espectro no controle de plantas daninhas associadas à soja, sendo, por isso, intensivamente consumido no Brasil. Trata-se de um produto orgânico ionizável (POI) com comportamento ácido fraco, e se apresenta predominantemente na forma aniônica quando os valores de pH do solo são superiores à sua constante de dissociação

(pKa = 3,8).

Herbicidas que apresentam carga negativa (aniônicos) são menos adsorvidos pela superfície dos minerais de argila presentes nos solos, já que estes, predominantemente, também apresentam carga líquida negativa. Em grande parte dos casos, pode ocorrer até mesmo repulsão do produto, que poderá se movimentar pelo perfil do solo e assim causar contaminação de aquíferos subterrâneos. Por outro lado, em determinados constituintes do solo, como óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio, cujas superfícies manifestam balanço positivo de carga na faixa de pH encontrada na maioria dos solos tropicais, os herbicidas aniônicos poderão ficar retidos, principalmente quando o teor de matéria orgânica for baixo. Desse modo, conclui-se que o estudo da sorção de herbicidas nos diferentes tipos de solo é de extrema importância pois, estando sorvido, eles apresentarão menor mobilidade e causarão impactos menos danosos ao ambiente.

A maioria dos trabalhos relativos à sorção de pesticidas citados na literatura refere-se ou à camada superficial (0-0,2 m) de solos de regiões com clima temperado, os quais normalmente apresentam altos teores de matéria orgânica e carga elétrica negativa permanente na superfície de seus colóides, ou a solos de regiões tropicais também com carga líquida negativa. Alguns Latossolos, entretanto, tem comportamento físico-químico diferenciado, pois a carga elétrica de seus colóides é variável, ou seja, podem exibir balanço de cargas negativo ou positivo, dependendo das condições do meio. Como exemplo estão os ácricos, que podem apresentar carga líquida positiva em subsuperfície, devido ao fato de os valores do ponto de efeito salino nulo (PESN) serem superiores aos de pH em água. Nesta camada, a retenção de ânions deve ser superior à de cátions. O contrário ocorre, por exemplo, com um Nitossolo Vermelho eutroférico, no qual o balanço de carga é negativo em todo perfil.

À medida que aumenta o número de levantamentos detalhados de solos,

maior a área de Latossolos ácidos descrita. Conseqüentemente, aumenta também a necessidade de se conhecer melhor o comportamento de corretivos, fertilizantes e defensivos agrícolas neste tipo de solo. Neste trabalho, estudou-se o efeito do pH da solução do solo na sorção do herbicida imazaquin em um Latossolo Vermelho acriférico, um Latossolo Amarelo ácido e um Nitossolo Vermelho eutroférico, coletados em superfície e subsuperfície. Avaliou-se, também, o modelo de Regitano et al. (1997) quanto a sua capacidade de estimar a sorção nestes solos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Características do imazaquin

O imazaquin (ácido 2-[4,5-dihidro-4-metil-4-(1-metiletil)-5-oxo-1H-imidazol-2-il]-3-quinolino-carboxílico) (Figura 1) é um herbicida do grupo dos imidazolinones, com baixa solubilidade em água ($S_w = 60 \text{ mg L}^{-1}$, 25°C em pH 3,0), de uso intensivo no Brasil, com amplo espectro de controle de plantas daninhas associadas à cultura da soja, sendo aplicado tanto em pré-plantio incorporado (Bhalla et al., 1991), quanto em pré e pós-emergência (Basham et al., 1987). De acordo com Bhalla et al. (1991), no Brasil, o principal método de aplicação de imazaquin em plantio convencional de soja é o pré-plantio incorporado, com resultados mais consistentes que a aplicação em pré-emergência em algumas condições climáticas. A molécula contém dois grupos funcionais ionizáveis: um grupo carboxílico (ácido fraco, $pK_a=3,8$) e um grupo quinolina (base fraca, $pK_a=2,0$) (Stougaard et al., 1990). Devido a esta natureza anfótera, fatores como especiação, teor de carbono orgânico (C.O.), pH da solução do solo, força iônica e potencial elétrico do solo devem ser considerados para estimar a sorção do imazaquin ao solo. A especiação, que é ditada pelos valores da constante de dissociação de grupos ionizáveis e pH da solução do solo, é o fator que mais influencia sua sorção pelo solo (Mangels, 1991).

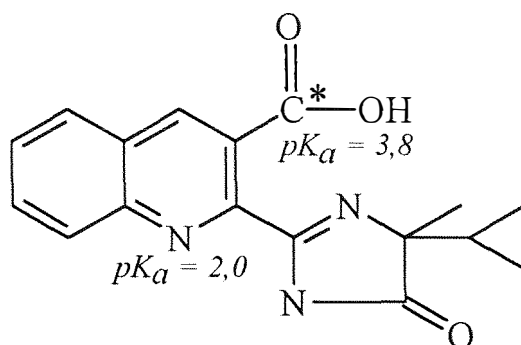


Figura 1 – Estrutura química do imazaquin com a presença dos grupos ácido ($pK_a = 3,8$) e básico ($pK_a = 2,0$). * Carbono radiomarcado.

Na faixa de pH mais comum dos solos tropicais agricultáveis (5 a 6,5), o imazaquin comporta-se predominantemente como um ânion orgânico. Como a maioria dos solos tem carga elétrica líquida negativa, ocorre baixa sorção do imazaquin aos seus colóides, devido às forças eletrostáticas repulsivas (Renner et al., 1988; Loux et al., 1989; Pires et al., 1997). Com decréscimo do pH da solução do solo, o imazaquin converte-se para a forma neutra e, nessa condição, as interações hidrofóbicas com a matéria orgânica do solo se acentuam (Best & Weber, 1974; Colbert et al., 1975). Em valores muito baixos de pH, o imazaquin pode ficar positivamente carregado, pela exposição do grupo quinolínico básico, ficando em condições de ser adsorvido por mecanismos de troca catiônica (Regitano et al., 1997). Em geral, a sorção do imazaquin é intimamente relacionada com o teor de carbono orgânico e com o pH da solução do solo. Entretanto, em sítios de troca aniônica, como a superfície de óxidos e hidróxidos de Fe e de Al, pode haver expressiva sorção do produto na forma aniônica, principalmente quando o teor de carbono for baixo (Regitano et al., 1997).

2.2 A sorção de herbicidas

O termo adsorção é definido como o acúmulo de uma molécula (inorgânica ou orgânica) na interface solo-água ou solo-ar. É difícil distinguir adsorção, em que há formação de camadas moleculares na superfície das partículas do solo, dos processos de precipitação e ligação covalente formada na superfície das partículas sólidas, ou da absorção dentro das partículas e dos microrganismos do solo. Deste modo, o termo adsorção é substituído pelo mais geral, sorção. Este refere-se ao processo de retenção em geral, sem distinção entre os processos específicos de adsorção, precipitação e absorção (Koskinen & Harper, 1990).

A sorção é um processo de retenção altamente complexo. Esta complexidade é primariamente resultado da heterogeneidade do solo e da sua proximidade com a parte biológica, com a atmosfera e com os sistemas aquáticos. Por isso, uma das chaves para compreensão dos mecanismos do processo de retenção é o conhecimento detalhado da composição da matriz do solo (Koskinen & Harper, 1990). Além dos atributos dos solos, as características físico-químicas dos herbicidas também determinam a extensão da sorção.

2.2.1 Composição orgânica

A interação hidrofóbica é o principal mecanismo responsável pela sorção de uma molécula orgânica aos colóides do solo. A afinidade da molécula de um pesticida à fase orgânica é determinada por seu coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) e a sua solubilidade em água (S_w). Essas duas propriedades são influenciadas pela forma (presença de anéis e ramificações) e tamanho da parte apolar da molécula de pesticidas iônicos ou não. Em herbicidas ionizáveis, como o

imazaquin, os valores de K_{ow} e S_w variam com o pH da solução do solo. Wepplo (1991) determinou, que ao pH 4,0, os grupos carboxílicos dos imidazolinones estão neutros e apresentam lipofilicidade (K_{ow} : 4,3). Porém a pH 7,0 os ácidos carboxílicos estão ionizados diminuindo a lipofilicidade da molécula (K_{ow} : 0,03). A ionização do composto aumenta sua solubilidade em água e diminui a solubilidade à fase octanol. O comportamento sortivo da forma neutra (não polar) da molécula do imazaquin é similar a de compostos não iônicos, sofrendo maior partição da solução aquosa para a fase orgânica, sendo influenciada pela presença da matéria orgânica no solo (Mangels, 1991).

A sorção de herbicidas ionizáveis (imazaquin e imazetapyr) à superfície não iônica de uma resina foi estudada por Loux et al. (1989), os quais verificaram que no valor de pH = 2,0, no qual as moléculas dos pesticidas se apresentam nas formas neutras e catiônicas, a sorção de 80% do imazaquin e 79% do imazetapyr foi devida às pontes de hidrogênio e forças físicas fracas. Porém a pH 7,0, quando o herbicida apresenta quase 100% de espécies aniônicas, ocorreu sorção de 10% do imazaquin e 7% do imazetapyr, indicando que as moléculas aniônicas podem ser sorvidas à superfície não iônica. Isto, ocorre devido a uma possível orientação das moléculas com a superfície do colóide, promovendo a atração entre a porção apolar de cada um e prevenindo interações entre a parte com carga negativa do composto e a superfície do colóide. Este tipo de interação pode ser parcialmente responsável pela sorção destes pesticidas aos solos e sedimentos com pH acima de 6,0.

Loux et al. (1989) verificaram que, ao estudar a sorção de imazaquin em vinte amostras de solos e de cinco sedimentos, a quantidade sorvida foi positivamente correlacionada com o conteúdo de carbono orgânico do solo, a baixos valores de pH. Cheah et al. (1997) estudaram a adsorção de 2,4-D em dois tipos de solos, um arenoso (com 1,3% de carbono orgânico (C.O.) e pH 6,7) e um

de textura média (com 30,5% de C.O. e pH 4,7), verificando que a adsorção foi maior no solo com maior conteúdo de C.O. (com coeficiente de sorção (K_f) igual a 5,26) do que naquele com menor conteúdo ($K_f = 0,57$). Por ser um pesticida ionizável, outro fator de grande importância que promoveu esta diferença foi o pH do solo, porque no pH mais baixo (4,7) a quantidade de espécies não iônicas do herbicida é maior do que no pH mais alto (6,7), favorecendo as interações hidrofóbicas com a matéria orgânica. No pH 6,7, ocorre maior repulsão entre as cargas negativas do solo e as moléculas aniônicas do 2,4-D, presentes em maiores quantidades.

Os pesticidas, por serem moléculas orgânicas e apresentarem interações hidrofóbicas responsáveis pela sorção à matéria orgânica do solo, podem ter seu coeficiente de dissociação (K_d) normalizado para o teor de carbono orgânico (C.O.) do solo ($K_{oc} = K_d/C.O.$), conforme feito por Cheah et al. (1997), para normalizar a sorção do pesticida 2,4-D em relação ao C.O.. Para solos com carga permanente negativa, a sorção de imazaquin (como a maioria dos pesticidas com características de ácido fraco) é diretamente proporcional ao teor de C.O. (correspondente ao número de sítios hidrofóbicos) e inversamente proporcional ao pH da solução do solo (espeiação da molécula) (Regitano ete al., 1997). Deste modo, estes autores propuseram o seguinte modelo para quantificar a sorção de imazaquin nestes solos: $K_{oc} = K_{oc,n} \phi_n + K_{oc,a} (1 - \phi_n)$, no qual a quantidade sorvida é resultado da soma dos coeficientes de sorção normalizada em relação aos teores de C.O. (K_{oc}) para as espécies neutras ($K_{oc,n}$) e aniônicas ($K_{oc,a}$), na qual ϕ_n representa a proporção de espécies neutras. No entanto, verificaram que dois solos com carga variável, um com 125,8 e outro com 108,8 g de óxidos de ferro “livre” por kg de solo, apresentaram desvios em relação ao modelo, sugerindo que a sorção do imazaquin estaria sendo influenciada por interações não hidrofóbicas com a matéria orgânica ou às superfícies minerais do solo.

2.2.2 Tipo e conteúdo de argila

A troca iônica é o principal mecanismo de retenção de moléculas orgânicas ionizáveis pelos minerais de argila do solo. A adsorção por pontes de hidrogênio pode ocorrer, porém não é tão importante quanto é para superfícies orgânicas (Koskinen & Harper, 1990). Em solos de regiões temperadas, o predomínio de argilo-minerais com carga negativa favorece a retenção por mecanismos de troca de cátions de compostos orgânicos (pesticidas) catiônicos ou com características de base fraca, como exemplo do paraquat e do diquat. Forças de van der Waals podem ser responsáveis pela sorção de compostos com longas cadeias alifáticas à argila do solo (Koskinen & Harper, 1990). Evanko & Dzombak (1998) estudaram a influência do comprimento da cadeia alifática de 4 ácidos monocarboxílicos (com diferentes comprimentos da cadeia alifática) na sorção à goetita e verificaram que a influência da cadeia alifática na sorção pela goetita depende do comprimento da cadeia. A sorção do ácido 6-fenilhexanóico, o composto com a cadeia alifática $(\text{CH}_2)_5$ mais longa, foi altamente significativa. Este aumento pode ser devido às interações entre as partes hidrofóbicas da molécula. O efeito dessas interações na sorção por superfícies sólidas tem sido observado em experimentos com moléculas surfactantes. A presença de cadeias alifáticas curtas parece não ter efeito na sorção quando outras estruturas de cadeia mais longa estão presentes.

Loux et al. (1989) observaram que a quantidade de imazetapyr sorvida foi positivamente correlacionada com o conteúdo de argila (a baixos valores de pH) e a capacidade de troca catiônica (CTC). Porém, o aumento na sorção com a CTC é reflexo do aumento no conteúdo de argila e/ou carbono orgânico.

A sorção de pesticidas ionizáveis pelo solo é governada pelas superfícies de carga variável da caulinita e dos óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro, especificamente hematita e gibbsita (Mangels, 1991), sendo estes últimos, os

responsáveis pela maior sorção de imazaquin. Em condições ácidas, a caulinita desenvolve uma pequena quantidade de carga positiva na superfície de faces quebradas (Goetz et al., 1986), e a quantidade de carga positiva aumenta com o decréscimo no valor do pH (Reyes & Jurinak, 1967). Schofield & Samson¹, citados por Goetz et al. (1986), verificaram que o íon cloreto foi sorvido pela caulinita em valores de pH menores que 6,5 e repellido em valores superiores a 6,5.

Sannino et al. (1997) estudaram a adsorção de 2,4-D (ácido fraco) em montmorilonita (M) e seus complexos com diferentes quantidades de alumínio (Al), verificando que o 2,4-D adsorvido nos complexos foram correlacionados com a quantidade de espécies OH-Al revestindo as superfícies da montmorilonita (Al-M), sendo pequena a influência da superfície específica, pois esta diminuiu com o aumento da quantidade de óxidos de alumínio complexados com a montmorilonita.

Sannino et al. (1997) ao compararem a quantidade de pesticida sorvido por grama de complexo, observaram que a sorção foi maior ($K_d = 35,32 \text{ mL g}^{-1}$) quando havia 18 meq de Al por g de argila (Al-M₁₈) do que para Al-M₉ ($K_d = 16,07$) e Al-M₃ ($K_d = 9,87$), mostrando a importância das espécies OH-Al na sorção de ânions. As diferentes capacidades dos complexos Al(OH)_x-montmorilonita em sorver o herbicida sugere que interações eletrostáticas predominam no processo de sorção do 2,4-D aos sítios de carga positiva das argilas, atribuída à presença do hidróxido de alumínio. A pH 5,6, o 2,4-D ($pK_a = 2,8$) aparece como um ânion e o complexo Al-M₁₈ é o mais positivamente carregado. Loux et al. (1989) também verificaram alta relação entre a porcentagem sorvida dos herbicidas aniônicos imazaquin (87%) e imazetapyr (50%) ao complexo Al-montmorilonita, concluindo que a presença de alumínio pode

¹ SCHOFIELD, R.K.; SAMSON, H.R. The deflocculation of suspensions and the accompanying change-over from positive to negative chloride adsorption. *Clay Minerals Bulletins*, v.2, p.45-50, 1953.

contribuir para aumentar a sorção.

Evanko & Dzombak (1998) estudaram a formação de complexos entre os grupos funcionais dos ácidos orgânicos e os hidróxidos da superfície dos óxidos de ferro, e concluíram que, com o decréscimo no pH, os sítios da superfície dos óxidos e hidróxidos ficam neutros ou com carga positiva. Neste caso, a ligação ferro-oxigênio torna-se fraca, devido à diminuição da densidade de elétrons da ligação, e os oxigênios são trocados como OH^- ou OH_2 com os grupos funcionais dos ácidos orgânicos de forma específica (Figura 2). Num maior valor de pH, as superfícies dos óxidos ficam negativamente carregadas e, assim, há maior força de ligação dos átomos de oxigênio com a superfície, ocorrendo menor capacidade de troca com os grupos funcionais ácidos presentes na solução. Quanto maior o número de grupos COOH da molécula e menor o valor de pH da solução do solo, maior a adsorção específica dos ácidos orgânicos aos óxidos e hidróxidos presentes nos minerais de argila.

2.2.3 pH da solução do solo

A molécula dos herbicidas ionizáveis sofre protonação ou deprotonação, dependendo da maior ou menor atividade de íons hidrogênio (H^+) na solução do solo. Quando o pH aumenta, os grupos ionizáveis da molécula sofrem deprotonação, ficando neutros, se já possuíam um H^+ adsorvido, ou com carga negativa se o íon H^+ fazia parte da estrutura do grupo dissociável. Com a redução do pH, a espécie aniônica sofre protonação, ficando neutra. No caso do imazaquin, por exemplo, à medida que o pH da solução do solo se eleva, os radicais hidroxila (OH^-) da solução reagem com o H^+ do grupo carboxílico (COOH), o qual sofre dissociação, ficando carregado negativamente (COO^-), aumentando o número de espécies aniônicas eq. (1) e eq. (2) e Figura 3 (Regitano et al., 1997).

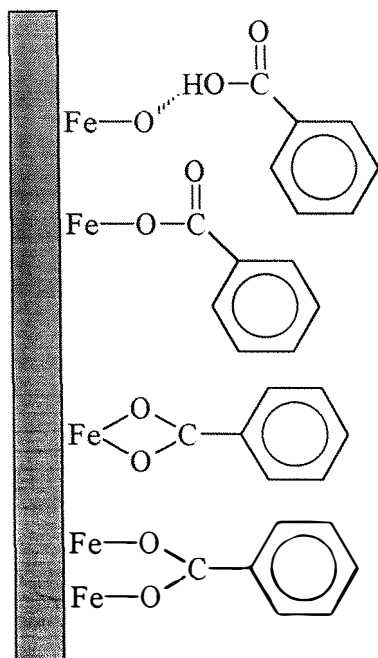


Figura 2 – Possíveis ligações entre óxidos de ferro e ácidos orgânicos monocarboxílicos sorvidos (Evanko & Dzombak, 1998)

$$\phi_a = (1 - \phi_n) \quad (1)$$

$$\phi_n = (1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_a})^{-1} \quad (2)$$

na qual, ϕ_a = número de espécies aniônicas, ϕ_n = número de espécies neutras e pK_a (3,8) = ao valor da constante de ionização do grupo ácido fraco.

Nos valores de pH 5,0 a 9,0 a forma aniônica do imazaquin predomina. Esta forma apresenta fraca ligação à matéria orgânica, porém pode se ligar a superfície mineral por troca aniônica ou ligação específica. Loux et al. (1989) verificaram que o pH da solução do solo foi negativamente correlacionado com a sorção do herbicida.

Stougaard et al. (1990) estudaram a sorção de imazaquin num Typic Argiudoll (com 30% de argila e 2,5% de matéria orgânica), verificando que a

sorção diminuiu com o aumento do pH, sendo que a sorção decresceu mais entre o pH 5,0 ($K_f = 38,25$) e o 6,0 ($K_f = 7,84$) do que entre o pH 6,0 e o 7,0 ($K_f = 5,20$).

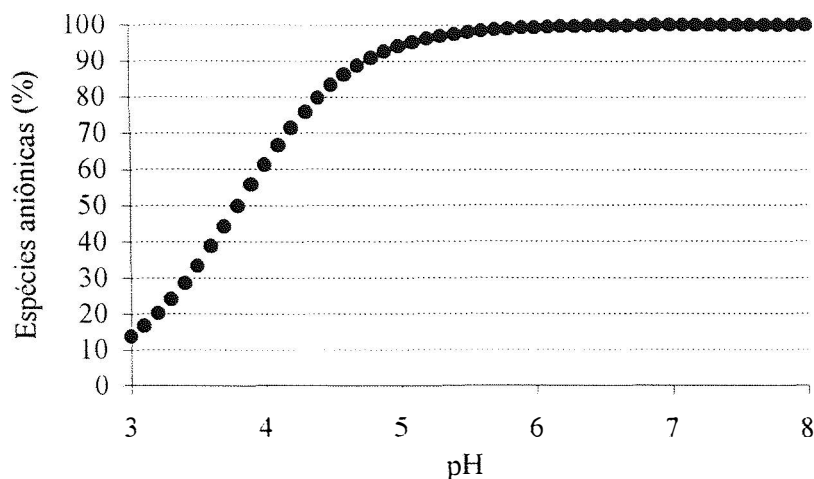


Figura 3 - Variação da porcentagem de espécies aniônicas de imazaquin com o pH.

Mangels (1991), para estudar o efeito do pH na sorção das diferentes formas de imazaquin, utilizou diferentes soluções obtidas pela adição de pequenas quantidades de HCl e NaOH, e constatou que quando o pH diminuiu de 6,0 a 3,0, a sorção aumentou, e que pequenas diferenças no valor do pH (0,2 a 0,4 unidade) pode duplicar o coeficiente de dissociação (K_d). Pequenas diminuições no valor de pH abaixo de 6,0, aumenta significativamente a protonação do imazaquin, conforme evidenciado pela declividade da curva da figura 3. Renner et al. (1988), ao estudarem a sorção de imazaquin em um Typic Hapludalf (com 65 % de areia, 24 % de silte e 11 % de argila), também observaram que a sorção aumentou quando o pH da solução do solo diminuiu de 8,0 para 3,0, sendo muito baixa a pH 8,0. A pH 3,0, a protonação no grupo quinolino das moléculas de imazaquin aumentou sua sorção, talvez pela ligação catiônica do pesticida ao solo.

Estudos do comportamento de pesticidas também foram realizados em solos de regiões tropicais, porém em horizontes superficiais que possuíam balanço

negativo de carga elétrica, como exemplo temos o trabalho de Luchini (1987), que determinou a sorção dos herbicidas paraquat (catiônico) e 2,4-D (ácido fraco) em amostras da camada superficial de seis solos, verificando que o herbicida paraquat foi intensamente adsorvido por todos os solos, visto que este composto pertence ao grupo dos herbicidas catiônicos, que são facilmente atraídos pelas cargas negativas dos solos por meio de mecanismos de troca iônica. Já o herbicida 2,4-D foi pouco adsorvido, devido, principalmente, ao seu comportamento aniônico. Trabalhos como os de Ravelli Neto et al. (1997), no qual estudou-se o movimento em colunas de chlorsulfuron em três Latossolos, e os de Tornisielo et al. (1997, 1998) com diuron e o inseticida endosulfan, também foram conduzidos em solos com carga líquida negativa.

O aumento do pH da solução do solo também causa a elevação da carga negativa do solo, por meio da deprotonação dos sítios de troca das argilas, que apresentam carga variável (hematita, goetita, gibbsita e caulinita) (Alleoni, 1992) e dos grupos funcionais carboxílico e fenólico da matéria orgânica (Stevenson, 1972). Quando o pH supera o ponto de efeito salino nulo do solo (PESN), que corresponde ao valor de pH no ponto de intersecção das curvas de titulação potenciométrica, há predomínio de carga negativa e maior repulsão entre os colóides do solo e as moléculas aniônicas dos herbicidas, diminuindo a sorção (Goetz et al., 1986). Porém, quando o pH da solução de solos com carga variável for inferior ao PESN a carga líquida predominante será a negativa, e então, as trocas aniônicas superam as catiônicas (Alleoni, 1992). Mesmo em pHs superiores ao PESN de solos com carga variável, sítios de carga positiva podem existir na superfície dos óxidos, quando o pH for menor que o PESN destes.

Para verificar os efeitos do pH na sorção de herbicidas ionizáveis, Loux et al. (1989) estudaram a sorção em uma resina catiônica, verificando que a pH 7,0 não ocorreu adsorção. Já a pH 2,0, a resina adsorveu 96% das moléculas de

imazaquin ($pK_a = 3,8$) e 92% de imazetapyr ($pK_a = 3,9$). Nesta condição, as moléculas dos herbicidas se apresentam nas formas neutras e catiônicas, e as altas porcentagem adsorvidas estão relacionadas principalmente às trocas catiônicas, mas também às pontes de hidrogênio e às forças físicas fracas entre as espécies neutras e a resina. Ao estudar a sorção em uma resina aniônica, os pesquisadores verificaram que a adsorção a pH 7,0 foi maior que 95%, devido à atração entre as espécies aniônicas dos herbicidas e as cargas positivas da resina. Porém a pH 2,0, quando as moléculas dos herbicidas estão nas formas catiônicas e neutras, a adsorção foi alta para os herbicidas imazaquin (79%) e imazetapyr (63%), devido às pontes de hidrogênio e forças físicas fracas entre os pesticidas e a resina trocadora de ânions.

Huang et al. (1977) observaram que a maior capacidade sorvida dos hidróxidos de ferro e alumínio aos compostos que apresentam ácidos fenólicos foi, essencialmente, atribuída à grande reatividade das cargas positivas dos seus grupos funcionais $Al-OH^{0,5+}$ e $Fe-OH^{0,5+}$ às cargas negativas dos grupos fenólicos e carboxílicos dos compostos orgânicos.

2.2.4 Isortema de sorção

São usadas diferentes equações para estimar a intensidade com que um pesticida fica retido a uma superfície sorvedora, que relacionam a quantidade sorvida (S) e a concentração do pesticida remanescente na solução de equilíbrio (C_e) após um determinado período de contato. A equação mais comumente utilizada é a de Freundlich, cuja fórmula padrão é ($S = K_f \times C_e^N$), ou na forma linear ($\log S = \log K_f + N \log C_e$), na qual a força com que a molécula está sorvida é determinada pelo coeficiente de sorção de Freundlich (K_f), e a linearidade do modelo é determinada pelo valor da declividade (N).

Stougaard et al. (1990) estudaram a adsorção de imazaquin num Typic Argiudoll (com 30% de argila e 2,5% de matéria orgânica), observando que os valores de N menores do que 1 ($N = 0,79 \pm 0,07$) indicaram um comportamento não linear, e que a sorção foi alta a pH 5,0 ($K_f = 38,25$). Hang et al. (1996) estudaram a sorção de imazaquin em um solo Ustisamment típico (textura franco arenosa, 0,9% de matéria orgânica e pH 5,4) da região central de Córdoba, e também verificaram relação não linear entre a concentração de equilíbrio e a quantidade sorvida ($N = 0,683 < 1,0$). Jenks et al. (1998) constataram, ao estudar a sorção da atrazina (base fraca) em um mesic Udic Argiustoll (em diferentes profundidades), que a porcentagem sorvida (S) diminuiu com o aumento da concentração do pesticida na solução ($N < 1,0$).

Basham et al. (1987) avaliaram a sorção de imazaquin em um Mollic Albaqualf (8% de argila e 1,4% matéria orgânica), num Vertic Haplaquept (48% de argila e 2,3% de m.o.) e num Typic Albaqualf (21% de argila e 1,7% de m.o.), verificando que o comportamento sortivo foi descrito pela equação empírica de Freundlich com comportamento quase linear entre S e C_e ($N = 0,87 \pm 0,03$). Loux et al. (1989) também consideraram que a relação entre S e C_e foi linear ($N = 0,96 \pm 0,1$), assim como Regitano et al. (1997) que estudaram a sorção em doze solos com carga permanente e seis com carga variável. Loux et al. (1989), observaram que os valores dos coeficientes de sorção de Freundlich (K_f) variaram de 0 a 3,79 para o imazaquin e de 0 a 9,27 para o imazethapyr, com valores médios de 1,88 e 1,01, respectivamente. Estes valores indicam ligações de fraca a moderada. Sannino et al. (1997) ajustaram à equação de Freundlich aos resultados da sorção de 2,4-D (ácido fraco) à montmorilonita e seus complexos com diferentes quantidades de alumínio (Al), e observaram grande intensidade sortiva entre as moléculas do herbicida e o complexo com 18 mmol_c de Al por g de argila ($K_f = 611,3$ e $N = 5,48$).

De maneira geral herbicidas aniônicos poderão sofrer carreamento pelo perfil por terem baixa sorção na grande maioria dos solos e, dependendo da carga elétrica em subsuperfície, das condições de pH e da força iônica do meio, eles estarão mais propensos a contaminar as águas subterrâneas.

2.3 Os solos ácidos

Estes solos são classificados como ácidos devido à sua capacidade efetiva de troca de cátions ($\text{Ca} + \text{Mg} + \text{K} + \text{Na} + \text{Al}$) menor do que $15 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de argila e pH medido em $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ maior ou igual a 5,0, ou ΔpH ($\text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) positivo ou nulo (Embrapa, 1999).

As altas temperaturas e o alto índice pluviométrico da região tropical propiciam um intenso processo de intemperização de rochas e de minerais. No extremo da escala de intemperismo estão os solos ácidos que após intensa dessilicificação, resultando no acúmulo de altos teores de óxidos de ferro (hematita e goetita) e de alumínio (gibbsita), além da caulinita (mineral de argila do tipo 1:1) e baixo k_i (relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$),). Estes solos encontram-se na posição de máximo acúmulo de minerais oxidados (Uehara, 1988), resultando valores de PESN próximos ou até superiores aos do pH do horizonte B dos solos (Alleoni & Camargo, 1995). A proximidade desses valores acontece porque os óxidos, que se acumulam após a intensa dessilicificação, apresentam ponto de carga zero (PCZ) entre 7,5 e 9,0 (Bell & Gillman, 1978). Como consequência, há predomínio de cargas positivas, favorecendo as trocas e a sorção de formas aniônicas orgânicas e inorgânicas (Alleoni, 1992).

Devido ao fato de a matéria orgânica contribuir para o decréscimo nos valores de PCZ dos solos, já que seu valor médio está ao redor de 2,0 (Uehara, 1988), os horizontes superficiais dos solos ácidos tendem a exibir elevado

potencial elétrico, causando acentuada dispersão das argilas e promovendo menor floculação (Levy et al., 1993). Por outro lado, os valores de pH e de PCZ das camadas mais profundas (horizonte B) estão mais próximos e, devido a baixa quantidade de matéria orgânica, os valores do potencial elétrico superficial são de menor magnitude, o que acarreta um maior grau de floculação das argilas neste horizonte. Para solos com carga variável, o potencial elétrico superficial é controlado pelos íons determinadores de potencial e é independente da presença de eletrólitos suporte (Yu, 1997).

Como resultado do predomínio de carga positiva em profundidade, a sorção de ânions inorgânicos e orgânicos é elevada. Assim, caso tenham sido lixiviados no horizonte superficial, eles poderão ser menos móveis no horizonte B, mesmo considerando as boas condições de friabilidade, que são resultado de seu alto grau de floculação. Quando isso ocorre, os ânions poderão ter menor risco de contaminar as águas subterrâneas. Já numa Terra Roxa Estruturada (Nitossolo Vermelho acriférico), por exemplo, que tem balanço negativo de carga em todo o perfil, o pH em água é superior ao ponto de efeito salino nulo (PESN) tanto no horizonte A como no B. Conseqüentemente, há predomínio de cargas negativas sobre as positivas que pode ocasionar uma menor retenção de ânions (Alleoni & Camargo, 1994).

A região norte do Estado de São Paulo comporta uma agricultura de alto nível tecnológico, com culturas anuais, perenes e semiperenes, muitas vezes sob condição de agricultura irrigada. Oliveira & Prado (1987) contabilizaram 74.264,5 ha ou 26% do total da quadricula de Ribeirão Preto como solos ácricos (sozinhos ou associados), predominando Latossolos Roxos e Latossolos Vermelho-Escuros. Na região de Guairá, 95.200 ha de solos ácricos foram levantados (40 % do total), correspondendo a Latossolos Roxos e variação Una (Oliveira & Prado).¹

¹ OLIVEIRA, J.B.; PRADO, H. (Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, SP). Levantamento pedológico semidetalhado do Estado de São Paulo: quadricula de Guairá. Memorial descritivo. (Em elaboração).

À medida que aumenta o número de levantamentos detalhados de solos, maior o número de áreas de solos ácidos são descritas. Consequentemente, aumenta também a necessidade de se conhecer melhor o comportamento dos corretivos, fertilizantes e defensivos agrícolas neste tipo de solo.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Solos

Foram utilizadas amostras de 2 Latossolos de diferentes texturas: um Latossolo Vermelho acriférrico textura argilosa, localizado no município de Ribeirão Preto, na camada superficial (0 a 0,2 m) e subsuperficial (1,0 a 1,4 m), e um Latossolo Amarelo ácrico textura argilo-arenosa, de Guará, na camada superficial (0 a 0,2 m) e subsuperficial (1,0 a 1,3 m), e mais um Nitossolo Vermelho eutroférrico, de Ribeirão Preto, na camada superficial (0 a 0,2 m) e subsuperficial (0,8 a 1,0 m), que foi usada como referência, por possuir balanço negativo de carga, tanto em superfície, quanto em subsuperfície. As amostras de terra da camada subsuperficial foram coletadas na maior expressão do horizonte B, de acordo com levantamentos pedológicos realizados por Oliveira & Menk (1984) e Oliveira & Prado (1987).

3.2 Análises químicas, físicas e mineralógicas

As metodologias utilizadas encontram-se em Camargo et al. (1986). As análises foram realizadas no Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”.

3.2.1 Análises químicas

- carbono orgânico: obtido após oxidação da matéria orgânica do solo com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal;

- pH em H₂O e em KCl mol L⁻¹: determinados usando a relação solo-solução 1:2,5, para calcular o valor de ΔpH ($\text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$);

- ponto de efeito salino nulo (PESN): obtido pelo método da titulação com H⁺ e OH⁻ a três diferentes concentrações de KCl (0,1; 0,01 e 0,001 mol L⁻¹). O valor do PESN corresponde ao pH no ponto de intersecção das curvas de titulação. Na seqüência, foi calculado o potencial elétrico superficial (Ψ_0) por meio da equação $\Psi_0 = 59,1 (\text{PESN} - \text{pH})$;

- carga elétrica líquida: determinada a partir do gráfico do PESN. O PESN teve seu ponto coincido com o ponto zero de titulação, no qual obteve-se um valor de concentração de ácido, que foi descontado dos valores na região ácida e somados aos valores básicos da curva de titulação. Na seqüência, foi calculada a densidade (σ) de carga superficial por meio da equação $\sigma = \text{carga elétrica líquida} \div \text{superfície específica}$;

- óxidos totais (SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃): obtidos após ataque com ácido sulfúrico;

- ferro e alumínio “livres”: determinados em meio tamponado, com bicarbonato de sódio a pH 7,3, sendo que o ferro e o alumínio foram reduzidos pelo ditionito de sódio e complexados pelo citrato de sódio, permanecendo em solução;

- ferro e alumínio mal cristalizados: obtidos por solubilização do ferro ou alumínio mal cristalizados em ácido oxálico e seu sal de amônio;

- índice ki (índice de intemperização) = $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3) \times 1,7$;

$$-k_f = \left\{ \frac{(\text{SiO}_2/60)}{[(\text{Al}_2\text{O}_3/102) + (\text{Fe}_2\text{O}_3/160)]} \right\}.$$

3.2.1.1 Densidade de carga negativa permanente e variável

A quantificação da densidade de carga negativa permanente (σ_0) e variável (σ_{var}) foi feita com base no método de Anderson & Sposito (1991). O método utiliza medidas de adsorção de um cátion na superfície dos colóides e é baseado na maior seletividade do Césio (Cs^+) nas cavidades siloxanas dos argilominerais 2:1 do que nas superfícies ionizáveis (Peixoto, 1995).

3.2.2 Análises físicas

- análise granulométrica: realizada pelo método do densímetro. Foram tomadas 20 g de terra e adicionadas 100 mL da solução dispersante. Para elaboração da solução dispersante, dissolveram-se 20g de hidróxido de sódio em 5 litros de água destilada e adicionaram-se 50 g de hexametáfosfato de sódio. A suspensão solo-dispersante foi agitada por 16 h em agitador rotatório a 30 rpm. Transferiu-se a suspensão para uma proveta, e completou-se o volume de 1 L com água destilada. A amostra foi agitada com agitador manual por 40 s e, em seguida, iniciou-se a contagem do tempo de sedimentação. Após 40 segundos, introduziu-se o densímetro na suspensão e realizou-se a primeira leitura, correspondente às frações argila + silte. Após 2 h, realizou-se a segunda leitura, correspondente à fração argila. Por diferença, calcularam-se as quantidades de silte e areia;

- argila dispersa em H_2O (ADA): agitação de 10g de terra fina seca ao ar (TFSA) com água destilada, durante dezesseis horas em agitador rotativo a 30 rpm, com determinação do tempo de sedimentação e obtenção de alíquotas, de maneira semelhante àquela utilizada para análise granulométrica;

- a superfície específica (SE) foi calculada pelo método de Cihacek & Bremner (1979), baseado na técnica de retenção de éter monoetílico do etilenoglicol (EMEG) proposta por Heilman et al. (1965), com a substituição da secagem do solo em estufa ao invés do uso de P_2O_5 (Ratner-Zomar et al., 1983). As amostras foram secas a 110°C por 24 horas.

3.2.3 Análise mineralógica qualitativa

As amostras de argila foram previamente tratadas para eliminação da matéria orgânica e dos óxidos de ferro. Com auxílio da difração de raios X, foram feitas as determinações qualitativas nas amostras saturadas com Mg^{2+} , glicoladas e saturadas com K^+ , submetidas às temperaturas de 25, 350 e 550°C .

3.2.4 Análise mineralógica quantitativa

A caulinita e gibbsita foram quantificadas com o uso da Análise Térmica Diferencial (ATD) na fração argila deferrificada e isenta de matéria orgânica.

3.3 Incubação dos solos

Para obter diferentes valores de pH da solução do solo, as amostras de terra foram incubadas com CaCO_3 puro e HCl 1 mol L^{-1} (Barrow, 1983, 1984). Previamente, as amostras dos solos coletados passaram por peneira de 2 mm, colocadas em sacos plásticos para serem homogeneizadas, e foram incubadas em vasos, no laboratório. A quantidade aplicada e o número de amostras que receberam HCl e CaCO_3 foram diferentes para cada tipo de solo. Uma amostra de cada solo não recebeu nem ácido nem carbonato (Tabela 1). A cada dois dias foi

adicionada água às amostras. Inicialmente, foi adicionado 1200 g de água (30% em relação à massa de TFSA) a 4 kg de terra, sendo as reposições controladas por pesagens. A incubação foi conduzida até pH constante. A seguir, as amostras foram secas ao ar, passadas em peneira 2 mm e acondicionadas em sacos plásticos.

Tabela 1. Quantidades aplicadas de CaCO_3 p.a e HCl aplicadas para cada 10 kg de terra.

Solo	Camada	HCl 1 mol L ⁻¹	CaCO ₃
	m	ml	g
LVwf	0-0,2	800	10; 20; 80
	1,0-1,4	400; 800	10; 20
LAW	0-0,2	800	20; 50; 80
	1,0-1,3	300; 600; 1600	30
NVef	0-0,2	800; 1000; 1600	40
	0,8-1,0	250; 500; 1600	40

Das amostras incubadas e de uma não incubada (pH natural), quatro foram selecionadas, para obtenção de valores de pH na faixa de 3 a 7, sendo esta representativa dos valores de pH comumente encontrada nos solos do Estado de São Paulo.

3.4 Curvas de sorção de imazaquin

O estudo de sorção foi realizado na Seção de Ecotoxicologia do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da USP, em Piracicaba, SP.

3.4.1 Preparo das Amostras de Solos

Para prevenir a degradação biológica do imazaquin, que pode induzir a interpretações errôneas dos resultados, as amostras de solos foram previamente secas ao ar, para minimizar a atividade microbiana, homogeneizadas, passadas em peneira com malha de 2 mm e devidamente armazenadas a temperatura ambiente. Antes do uso, foi determinada a umidade das amostras (após secagem a 105°C).

3.4.2 Estudos de Sorção

Os estudos de isoterma de sorção foram conduzidos em frascos de centrífuga (50 mL) em sala semi-escura, climatizada a $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

3.4.3 Preparo das soluções estoques de imazaquin

Inicialmente, o volume de 250 mL de solução estoque de imazaquin “frio” a $80,31 \mu\text{mol L}^{-1}$ foi preparada em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. A partir desta solução, diluições desejadas para os estudos de sorção foram feitas para atingir as concentrações de 2, 4, 8, 16 e $32 \mu\text{mol L}^{-1}$. A cada uma destas soluções foi adicionada uma radioatividade de $0,2 \text{ kBq mL}^{-1}$, tendo a molécula radiomarcada de imazaquin atividade específica igual a $0,80 \text{ MBq mg}^{-1}$ e 98 % de pureza.

3.4.3.1 Condução do teste de sorção

Aliquotas de 5 mL de cinco soluções de imazaquin (2, 4, 8, 16 e $32 \mu\text{mol L}^{-1}$, em CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) foram adicionadas a 2,00 g de amostras de terra fina seca ao ar, em triplicata, devidamente acondicionadas em tubos de centrífuga (50

mL). As amostras foram agitadas em sala climatizada a 25 ± 2 °C, por 24 horas a 200 agitações min^{-1} . Após este período, os tubos com as amostras foram centrifugados a $12.100 \times g$ por 15 minutos, sendo que alíquotas de 1 mL dos sobrenadantes foram retiradas e adicionadas a 10 mL de solução cintiladora para determinação da concentração de imazaquin em equilíbrio na solução (C_e), por meio de contagem em cintilador líquido (CL). O sobrenadante foi descartado, mas teve seu volume determinado. A concentração de imazaquin retido às partículas do solo foi calculada pela diferença entre a concentração inicial (C_i) e a concentração em solução (C_e) após atingir equilíbrio, levando em consideração a relação solo:solução (1:2,5). Posteriormente, os sobrenadantes foram descartados, e os tubos pesados para determinar a quantidade de imazaquin remanescente na solução.

3.4.3.2 Cálculo da constante de sorção

Os resultados de sorção foram ajustados à equação linearizada de Freundlich $\log S = \log K_f + N \log C_e$, usando o programa SigmaPlot (Jandel Scientific Software, San Rafael, CA, USA), na qual S = quantidade de imazaquin sorvida por unidade de massa de solo, K_f = constante de sorção de Freundlich, C_e = concentração de imazaquin na solução e N = declividade da isoterma. Para efetuar comparações entre as amostras e o modelo de Regitano et al. (1997), o coeficiente de partição (K_d) foi calculado, assumindo $N = 1$, e normalizado para o teor de carbono orgânico (C.O.) do solo, obtendo-se assim o valor de K_{oc} ($K_{oc} = K_d/\text{C.O.}$).

3.4.3.3 Modelo de Regitano et al. (1997)

Para verificar se a sorção de imazaquin, nos solos estudados, é diretamente proporcional ao teor de carbono orgânico e inversamente proporcional ao pH da solução do solo, conforme ocorre nos solos com carga permanente negativa, o modelo proposto por Regitano et al. (1997) foi utilizado eq. (3).

$$K_{OC} = K_{OC,n} \phi_n + K_{OC,a} (1 - \phi_n) \quad (3)$$

sendo resultante da soma do coeficiente de dissociação (K_d) normalizado em relação ao teor de carbono orgânico (K_{OC}) para as espécies neutras ($K_{OC,n}$) e aniônicas ($K_{OC,a}$), na qual ϕ_n representa a proporção de espécies neutras.

3.5 Dessorção parcial

Após o descarte do sobrenadante, os tubos foram pesados para determinar a quantidade de imazaquin remanescente na solução antes do início da extração. Para determinar a porcentagem de imazaquin parcialmente dessorvida nas diferentes amostras de terra, alíquotas de 10 mL de solução de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ foram adicionadas aos tubos, que foram agitados e centrifugados, conforme realizado no teste de sorção. Posteriormente, alíquotas de 1 mL dos sobrenadantes foram retiradas e adicionadas a 10 mL de solução cintiladora para determinação da concentração de imazaquin em solução. O mesmo procedimento foi repetido mais uma vez. Finalizando, as amostras de solos remanescentes no fundo dos tubos foram secas ao ar, homogeneizadas, pesadas e submetidas a combustão para determinar a quantidade de imazaquin radiomarcado retida no solo.

A porcentagem de imazaquin parcialmente dessorvido (%P. Dessorvido) é

igual a diferença entre a quantidade inicialmente sorvida (S) e a que ficou retida pela amostra após a dessorção parcial (determinada por oxidação das amostras) (R). %P. Dessorvida = $[(S - R) / S] \times 100$.

3.6 Correlações

Foram identificados os atributos físicos e químicos dos solos que mais bem se correlacionaram com os valores de imazaquin adsorvido. Para os estudos de correlação simples foi utilizado o programa SAS (Statistical Analysis System).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Atributos dos solos

Os Latossolos foram classificados como ácrico ou acriférrico (Embrapa, 1999) devido ao valor positivo do ΔpH e à CTC_e menor do que $15 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de argila em subsuperfície, o que, juntamente com a carga líquida positiva, confere a estes solos maior capacidade de adsorver ânions (inorgânicos e orgânicos) do que cátions (Alleoni & Camargo, 1994), ao contrário do Nitossolo Vermelho eutroférico (NVef), que possui carga líquida negativa em ambas as profundidades analisadas. A maior capacidade deste solo de adsorver cátions em subsuperfície é devida, à sua maior parte, pela maior quantidade de carga permanente, que contribui para um menor PESN em relação aos outros solos (Tabela 2).

Os Latossolos também podem ser classificados como cauliniticos sesquioxídicos ($k_i > 0,75$ e $k_r < 0,75$) (Tabela 3), de acordo com Resende & Santana (1988). O LVwf (textura argilosa) apresenta elevadas quantidades de argila e óxidos, sendo superiores às do LAw (textura média) (Tabela 3 e 4). Em média, cerca de 50 % do total de óxidos de ferro estão na forma “livre”. Sabe-se que o óxido de ferro é a principal fração responsável pela geração de cargas positivas em solos com carga variável (Yu, 1997), além dos óxidos de alumínio. As formas livres de Al e Fe predominaram sobre as formas mal cristalizadas (amorfas) (Tabela 3). A relação Fe_v/Fe_d foi 0,2 para o LVwf e 0,02 para o LAw, e

a relação Al_q/Al_d foi de 0,3 para os dois latossolos, indicando alta cristalinidade, devido ao elevado intemperismo ao qual foram submetidos (Sakurai et al., 1989). O menor intemperismo que o NVef sofreu contribuiu para a menor perda de silício, promovendo uma maior quantidade de caulinita (argilo-mineral 1:1) e menor acúmulo de óxidos de ferro e alumínio, refletindo seu caráter caulinitico ($ki > 0,75$), mas não sesquioxídico ($kr > 0,75$), mesmo apresentando alta quantidade de óxido de ferro total (Tabela 3). A maior contribuição dos óxidos nas cargas variáveis dos solos altamente intemperizados pode ser verificada pela alta relação entre as cargas variáveis e permanentes ($\sigma_{var} / \sigma_0 = 14,2$) do LAw em subsuperfície (Tabela 2).

Tabela 2. Atributos eletroquímicos e capacidade de troca catiônica efetiva.

Solos	Profundidade	PESN	ΔpH	Densidade de carga	Carga líquida	CTCe	σ_{var}	σ_0	σ_{var} / σ_0	σ_0
	m			$mmol_c m^{-2} (10^{-4})$ $mmol_c kg^{-1}$					%
LVwf	0 - 0,2	3,6	-0,9	-2,16	-14	63	39,90	8,20	4,9	17
	1,0 - 1,4	5,7	+0,3	+0,26	+02	8	16,10	4,70	3,4	23
LAw	0 - 0,2	3,4	-0,5	-1,85	-12	13	32,26	8,44	3,8	21
	1,0 - 1,3	6,1	+0,6	+1,12	+06	3	18,41	1,30	14,2	07
NVef	0 - 0,2	3,7	-0,9	-1,86	-25	108	63,10	30,20	2,1	32
	0,8 - 1,0	3,6	-0,7	-2,31	-35	54	35,44	30,93	1,2	47

LVwf = Latossolo Vermelho acriférico; LAw = Latossolo Amarelo ácrico; NVef = Nitossolo Vermelho eutroférico; PESN = ponto de efeito salino nulo; densidade de carga = carga líquida ÷ superfície específica; CTCe = capacidade de troca catiônica efetiva; σ_{var} = carga variável; σ_0 = carga permanente.

Na camada superficial dos Latossolos, o valor do ponto de efeito salino nulo (PESN) foi baixo devido, principalmente, à matéria orgânica ($PESN \cong 2$) (Tabela 4) que reveste a superfície dos óxidos ($PESN \cong 8,5$), bloqueando assim os sítios de carga positiva. Em profundidade, o PESN foi mais alto devido, provavelmente, ao baixo teor de matéria orgânica e a presença da gibbsita e dos

Tabela 3. Quantidade de óxidos (totais, livres e mal cristalizados), caulinita, gibbsita e índices ki e kr.

Solos	Profundidade m	Si _t	Fe _t	Fe _d	Fe _o	Al _t	Al _d	Al _o	Caulinita	Gibbsita	ki	kr
		g kg ⁻¹										
LVwf	0 - 0,2	112	321	131	22	248	26	10	172	375	0,77	0,42
	1,0 - 1,4	114	338	158	31	257	21	7	216	431	0,75	0,41
LAW	0 - 0,2	52	59	44	2	113	22	6	248	200	0,78	0,59
	1,0 - 1,3	80	134	72	1,4	172	31	8	196	189	0,79	0,52
NVef	0 - 0,2	153	298	139	22	183	23	8	249	59	1,42	0,70
	0,8 - 1,0	227	273	138	27	237	21	7	263	80	1,62	0,94

LVwf = Latossolo Vermelho acriférico; LAW = Latossolo Amarelo ácido; NVef = Nitossolo Vermelho eutroférico; Si_t = silício total; Fe_t = óxido de ferro total; Fe_d = óxido de ferro “livre”; Fe_o = óxido de ferro mal cristalizado; Al_t = óxido de alumínio total; Al_d = óxido de alumínio “livre”; Al_o = óxido de alumínio mal cristalizado.

Tabela 4. Atributos físicos e conteúdo de carbono orgânico

Solos	Profundidade m	C.O.	Areia	Silte	Argila	ADA	SE
		g kg ⁻¹					m ² g ⁻¹
LVwf	0 - 0,2	20	170	230	600	340	64,7
	1,0 - 1,4	5	130	230	640	20	75,5
LAW	0 - 0,2	16	610	40	350	180	64,7
	1,0 - 1,3	6	510	40	450	0	53,2
NVef	0 - 0,2	26	60	120	820	420	134,1
	0,8 - 1,0	7	80	220	700	90	151,3

LVwf = Latossolo Vermelho acriférico; LAW = Latossolo Amarelo ácido; NVef = Nitossolo Vermelho eutroférico; C.O. = carbono orgânico; ADA = argila dispersa em água; SE = superfície específica.

óxidos de ferro (Tabela 3). A contribuição do carbono para a variação do PESN depende do grau de intemperismo do solo, avaliado pelo índice ki. Siqueira et al. (1990) encontraram que nos perfis com ki entre 1,2 e 1,7, o decréscimo do valor do PESN por unidade de acréscimo de carbono foi pequeno e, naqueles com ki entre 0,06 e 0,6, o decréscimo observado foi maior. O Nitossolo Vermelho eutroférico (NVef) apresentou, em subsuperfície, menor valor de PESN em

relação aos Latossolos (Tabela 2). Neste caso, há predomínio de caulinita, que possui um PESN aproximadamente igual a 3, o qual contribui para um menor PESN do solo (Alleoni, 1992).

4.2 Sorção

4.2.1 Coeficiente de sorção de Freundlich

Os resultados da quantidade sorvida (S) e da concentração de equilíbrio (C_e) das moléculas de imazaquin em solução obtidas em cada uma das cinco concentrações inicialmente aplicadas as amostras de terra, em diferentes valores de pH, foram ajustadas à equação linearizada de Freundlich ($\log S = \log K_f + N \log C_e$), para determinar o coeficiente de sorção (K_f) e a declividade da curva (N). Numa mesma concentração de equilíbrio, a quantidade sorvida aumenta à medida que diminui o valor do pH da solução do solo (Figuras 4, 5 e 6). Isso ocorre, pois, quando o pH da solução do solo diminui, o número de espécies aniônicas do herbicida também diminui, reduzindo a repulsão aos sítios de carga negativa do solo. À medida que aumenta a concentração do imazaquin na solução de equilíbrio, aumenta a sua quantidade sorvida. Isto também foi observado por Hang et al. (1996).

Ao longo do intervalo estudado, a relação entre a sorção das moléculas de imazaquin e a sua concentração remanescente na solução de equilíbrio foi praticamente linear nos diferentes valores de pH das amostras dos solos (N médio = $0,90 \pm 0,06$) (Tabelas 5, 6 e 7). Resultados semelhantes foram obtidos por Loux et al. (1989) e Regitano et al. (1997). As diferenças de sorção são variáveis entre um pH e outro, sendo, na maior parte dos casos, menor entre dois valores de pH acima de 5,8 (duas unidades acima do pK_a do grupo ácido fraco da molécula) e

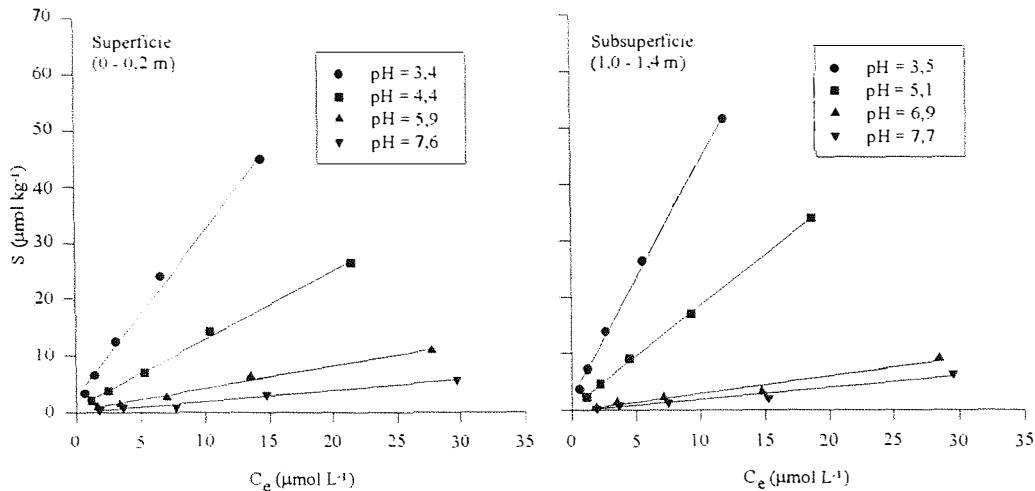


Figura 4 - Influência do pH da solução do solo na sorção de imazaquin em amostras de um Latossolo Vermelho acriférico (C_e = concentração em equilíbrio; S = quantidade sorvida).

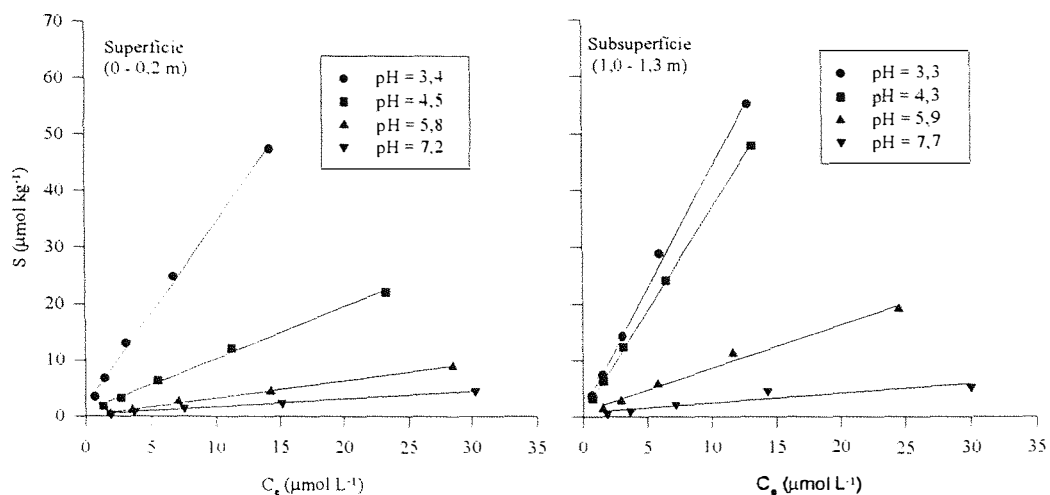


Figura 5 - Influência do pH da solução do solo na sorção de imazaquin em amostras de um Latossolo Amarelo ácido (C_e = concentração em equilíbrio; S = quantidade sorvida).

maior entre dois valores abaixo do pH 5,8. Isto pode ser quantificado, quando se calcula a diferença do valor do coeficiente de dissociação (K_d) entre dois valores de pH. Por exemplo, para a amostra superficial do Nitossolo Vermelho eutroférico, a diferença dos valores de K_d entre os pHs 7,6 e 5,8 foi $0,81 \text{ L kg}^{-1}$, bem menor do que àquela observada entre os valores de K_d obtidos nos valores de

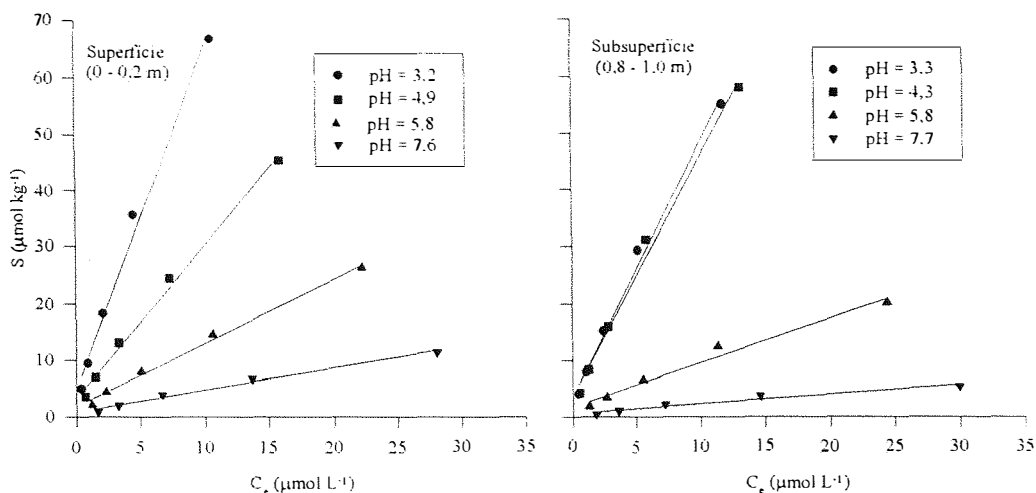


Figura 6 - Influência do pH da solução do solo na sorção de imazaquin em amostras de um Nitossolo Vermelho eutrófico (C_e = concentração em equilíbrio; S = quantidade sorvida).

Tabela 5. Parâmetros da sorção de imazaquin em um Latossolo Vermelho acriférico e alguns atributos do solo a diferentes valores de pH.

pH	Ψ_0 mV	ϕ_a %	K_dL kg ⁻¹	K_{oc}	K_f	N	R^2	Imazaquin sorvido %
Superfície (0 - 0,2 m)								
3,4	+9	28,47	3,23 ^{a*}	161,5	4,65	0,86	0,99	60,6±3,9
4,4	-49	79,92	1,27 ^b	63,5	1,72	0,89	0,99	36,0±3,0
5,9	-137	99,21	0,41 ^c	20,5	0,53	0,91	0,99	14,8±1,6
7,6	-238	99,98	0,20 ^d	10,0	0,26	0,88	0,93	7,4±2,4
Subsuperfície (1,0 - 1,4 m)								
3,5	+128	33,39	4,44 ^e	880,0	5,91	0,87	1,00	66,8±3,1
5,1	+30	95,23	1,83 ^f	366,0	2,17	0,94	0,99	43,4±1,9
6,9	-74	99,92	0,30 ^g	60,0	0,31	0,97	0,96	10,2±2,6
7,7	-119	99,99	0,20 ^g	40,0	0,19	0,98	0,96	6,5±1,4

Ψ_0 = potencial elétrico superficial = $59,1 \times (\text{PESN} - \text{pH})$; $\phi_a = (1 - \phi_n) \times 100$, porcentagem de espécies aniônicas, em que $\phi_n = (1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_{a_1}})^{-1}$; K_{oc} = constante de partição normalizada em relação ao teor de carbono orgânico. K_f = coeficiente de sorção de Freundlich; K_d = coeficiente de partição (para $N = 1$); N = declividade da isoterma.

Tabela 6. Parâmetros da sorção de imazaquin em um Latossolo Amarelo ácrico e alguns atributos do solo a diferentes valores de pH.

pH	Ψ_0 mV	ϕ_a %	K_dL kg ⁻¹	K_{oc}	K_f	N	R ²	Imazaquin sorvido %
Superfície (0 - 0,2 m)								
3,4	0	28,47	3,43 ^a *	214,4	4,69	0,88	0,99	60,1±3,3
4,5	-64	83,37	0,98 ^b	61,3	1,38	0,89	0,99	30,8±2,7
5,8	-142	99,01	0,31 ^c	19,4	0,25	1,09	0,99	10,4±1,7
7,2	-225	99,96	0,15 ^d	9,4	0,23	0,87	0,99	6,2±1,1
Subsuperfície (1,0 - 1,3 m)								
3,3	+162	24,03	4,40 ^e	733,3	5,03	0,95	0,99	62,0±1,5
4,3	+103	75,97	3,66 ^f	610,0	4,16	0,95	0,99	60,5±1,5
5,9	+9	99,21	0,82 ^g	136,7	0,98	0,96	0,99	26,0±1,7
7,7	-96	99,99	0,21 ^h	35,0	0,32	0,89	0,96	8,8±1,7

Ψ_0 = potencial elétrico superficial = $59,1 \times (\text{PESN} - \text{pH})$; $\phi_a = (1 - \phi_n) \times 100$, porcentagem de espécies aniônicas, em que $\phi_n = (1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_a})^{-1}$; K_{oc} = constante de partição normalizada em relação ao teor de carbono orgânico. K_f = coeficiente de sorção de Freundlich; K_d = coeficiente de partição (para N = 1); N = declividade da isoterma.

Tabela 7. Parâmetros da sorção de imazaquin em um Nitossolo Vermelho eutroférico e alguns atributos do solo a diferentes valores de pH.

pH	Ψ_0 mV	ϕ_a %	K_dL kg ⁻¹	K_{oc}	K_f	N	R ²	Imazaquin sorvido %
Superfície (0 - 0,2 m)								
3,2	+24	20,08	6,65 ^a *	255,8	9,75	0,83	0,99	73,1±4,0
4,9	-72	92,64	2,99 ^b	115,0	4,68	0,83	0,99	57,2±4,7
5,8	-129	99,01	1,24 ^c	47,7	1,90	0,86	0,99	35,7±3,8
7,6	-231	99,98	0,43 ^d	16,5	0,59	0,92	0,98	14,5±1,9
Subsuperfície (0,8 - 1,0 m)								
3,3	+15	24,03	4,89 ^e	698,6	7,21	0,83	0,99	69,2±4,2
4,3	-41	75,97	4,61 ^f	658,6	6,64	0,85	0,99	64,8±3,9
5,8	-132	99,01	0,89 ^g	127,1	1,50	0,83	0,99	29,7±4,0
7,7	-242	99,99	0,20 ^h	28,6	0,31	0,88	0,97	8,4±1,8

Ψ_0 = potencial elétrico superficial = $59,1 \times (\text{PESN} - \text{pH})$; $\phi_a = (1 - \phi_n) \times 100$, porcentagem de espécies aniônicas, em que $\phi_n = (1 + 10^{\text{pH} - \text{pK}_a})^{-1}$; K_{oc} = constante de partição normalizada em relação ao teor de carbono orgânico. K_f = coeficiente de sorção de Freundlich; K_d = coeficiente de partição (para N = 1); N = declividade da isoterma.

pH 5,8 e 4,9, que foi de $3,66 \text{ L kg}^{-1}$. Isto demonstra que uma pequena variação no valor de pH abaixo de 5,8 pode aumentar consideravelmente a sorção do imazaquin ao solo, porque há diminuição representativa da porcentagem de moléculas ionizadas, aumentando a sorção das espécies neutras. Acima desse valor de pH (5,8), mais de 99 % das moléculas do herbicida estão na forma aniônica. Redução no valor de pH quando este se apresenta acima de 5,8 promove diminuição em menos de 1 % da porcentagem de espécies aniônicas (Tabelas 5, 6 e 7), conforme também observado por Loux et al. (1989) e Stougaard et al. (1990).

O imazaquin é um composto orgânico ionizável que apresenta característica de ácido fraco ($\text{pK}_a = 3,8$). Por esse motivo, à medida que o pH da solução do solo aumentou, mais moléculas sofreram ionização pela deprotonação do grupo carboxílico, o qual ficou carregado negativamente, sofrendo repulsão pelas cargas negativas permanentes e variáveis dos solo.

Por serem solos com quantidades apreciáveis de óxidos de ferro e de alumínio e caulinita (Tabela 3) e carga variável (Tabela 2), a elevação do pH promoveu aumento do potencial elétrico superficial do solo (Tabelas 5, 6 e 7), devido à deprotonação dos sítios de carga variável das argilas (Alleoni, 1992) e dos grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica (Stevenson, 1972). Essas condições associadas favorecem a diminuição do coeficiente de sorção e, conseqüentemente, da porcentagem sorvida de imazaquin. À exceção das amostras com valores de pH suficientemente baixos para resultarem valores de potencial elétrico superficial do solo (Ψ_0) positivos (Tabelas 5, 6 e 7), os resultados de baixa sorção eram esperados, uma vez que mais de 80 % das moléculas de imazaquin apresentam-se na forma aniônica (ϕ_a , Tabelas 5, 6 e 7) e, portanto, são repelidas pelas cargas negativas do solo.

4.2.2 Coeficiente de dissociação

Como os valores de K_f apresentam diferentes unidades em função do valor de N , não é correto utilizá-lo para comparar a capacidade sorçiva entre diferentes solos. Para fins de comparação, adota-se o coeficiente de dissociação (K_d), no qual $N = 1$ (Regitano et al., 1997).

O valor de K_d do imazaquin e o pH da solução do solo tiveram correlação negativa ($r = -0,86$ a $0,1\%$), indicando que quanto maior o valor de pH da solução do solo, menor foi a sorção do imazaquin ao solo, conforme também verificado por Loux et al. (1989). Como consequência, o potencial elétrico superficial do solo (Ψ_0) e o K_d também foram altamente correlacionados ($r = 0,75$ a $0,1\%$), mostrando que quanto menor o Ψ_0 (mais negativo), menor a sorção das moléculas de imazaquin aos colóides do solo, devido à repulsão causada pelo aumento na porcentagem de espécies aniônicas (ϕ_a) do herbicida na solução do solo com o aumento do pH (Tabelas 5, 6 e 7) (Loux et al., 1989; Regitano et al., 1997). Simultaneamente, a elevação do pH aumenta a polaridade do composto orgânico e, conseqüentemente, a solubilidade da molécula (Wepplo, 1991; Reddy & Locke, 1996), diminuindo seu caráter hidrofóbico e sua capacidade de sorção. Por outro lado, quando o pH da solução do solo baixa a valores próximos ou abaixo ao pK_a da molécula, a porcentagem de espécies aniônicas diminui, e a porcentagem de espécies neutras em solução aumenta significativamente, aumentando assim a sorção de imazaquin aos colóides (Ladlie et al., 1976; Kells et al., 1980; Nicholls & Evans, 1991).

Para cada solo, nas diferentes profundidades, a comparação das médias dos valores de K_d foram realizadas para os diferentes valores de pH. Com o aumento do pH, o coeficiente de dissociação diminuiu, de forma estatisticamente significativa em todos os valores de pH, exceto na amostra subsuperficial do

Latossolo Vermelho acriférrico. Neste caso, os valores de K_d não foram estatisticamente diferentes no valor de pH 6,9 e 7,7. Nos valores de pH acima de 6,0, a sorção foi muito baixa e não sofreu muita variação com o aumento do pH, pois mais de 99% das moléculas de imazaquin estão na forma aniônica (Lee et al., 1990; Regitano et al., 1997). Mesmo apresentando diferença estatisticamente significativa nos diferentes valores de pH, de forma geral, os valores de K_d foram baixos, enfatizando o potencial de mobilidade do imazaquin.

No horizonte subsuperficial do LVwf e do LAw, nos menores valores de pH, houve maior sorção de imazaquin do que em superfície (Figuras 7 e 8), devido às maiores quantidades de argila e óxidos de ferro, à presença de gibbsita e à menor quantidade de C.O. (Tabelas 3 e 4), o que promove o menor recobrimento dos óxidos em subsuperfície, favorecendo a interação das moléculas orgânicas aniônicas com os sítios de carga positiva dos óxidos de Fe e da gibbsita (Goetz et al., 1986). Além do que, a diminuição do pH da solução do solo promove a protonação dos óxidos e hidróxidos, que ficam neutros ou com carga positiva, o que torna a ligação ferro-oxigênio fraca. Isto pode favorecer as trocas dos oxigênios, como OH^- e OH_2 , com o grupo carboxílico das moléculas (Evanko & Dzombak, 1998), na forma de interações específicas (complexação), aumentando a adsorção do imazaquin em subsuperfície. Quando o pH da solução do solo foi duas unidades superior ao $\text{p}K_a$ da molécula, ou seja, $\text{pH} > 5,8$, não houve diferenças entre os valores de K_d das amostras superficial e subsuperficial dos Latossolos. No Nitossolo Vermelho eutroférrico, a sorção em superfície, que apresenta maior conteúdo de carbono orgânico, foi maior no menor valor de pH (Figura 9). Quando o valor de pH foi menor que 3,8 ($\text{pH} < \text{p}K_{a\text{COOH}}$), a porcentagem de moléculas neutras na solução de equilíbrio foi superior a 50% (79,9% no menor valor de pH estudado), intensificando as interações hidrofóbicas com a superfície orgânica do solo, favorecida pela redução da solubilidade em água

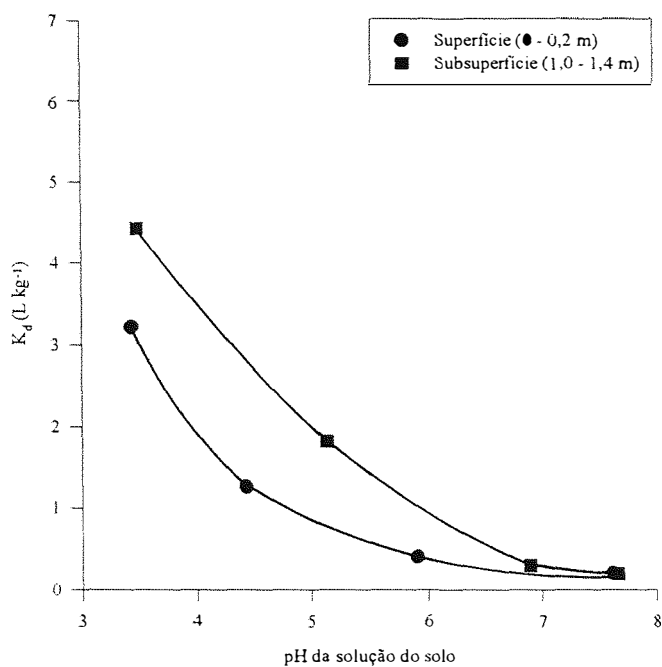


Figura 7 - Coeficiente de dissociação (K_d) em função do pH da solução de um Latossolo Vermelho acriférico (LVwf)

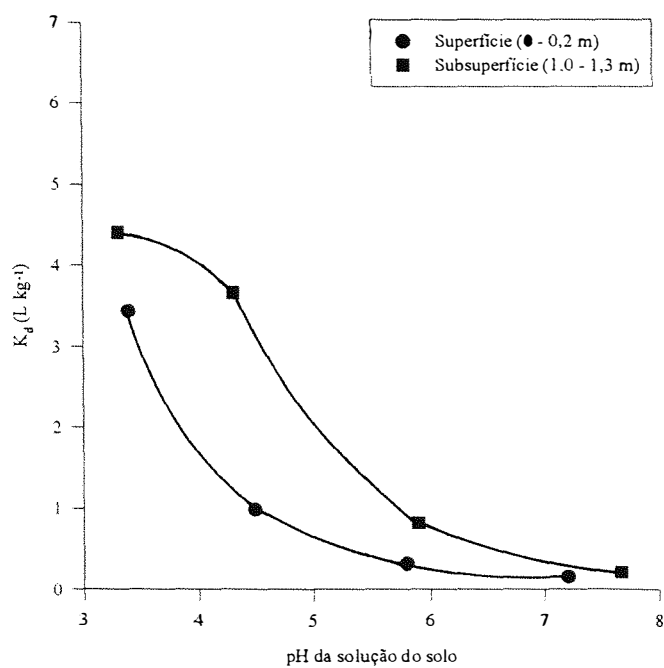


Figura 8 - Coeficiente de dissociação (K_d) em função do pH da solução de um Latossolo Amarelo ácrico (LAW).

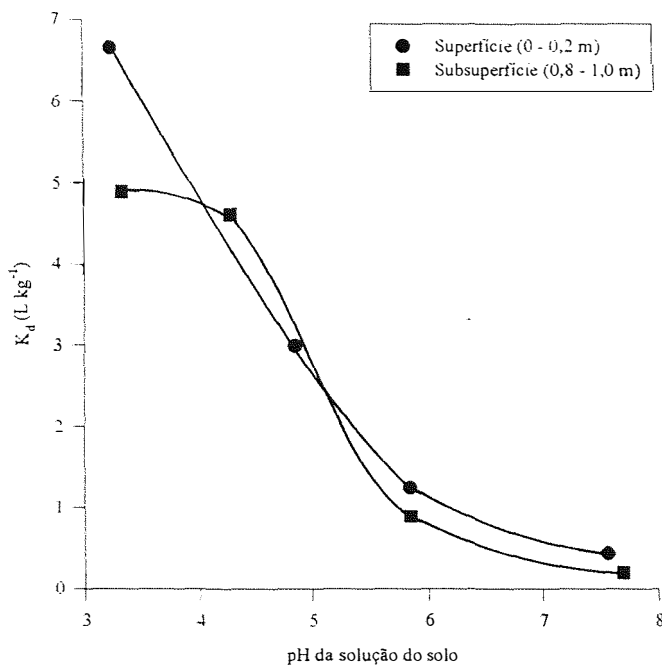


Figura 9 - Coeficiente de dissociação (K_d) em função do pH da solução de um Nitossolo Vermelho eutroférrico (Nvef).

e aumento do coeficiente de partição octanol/água do pesticida. Resultados semelhantes foram obtidos por Mangels (1991) e Wepplo (1991).

No Nvef, à exceção do menor valor de pH, não ocorreu diferença de sorção entre as amostras superficiais e subsuperficiais, porque em profundidade, com a menor quantidade de carbono orgânico, há menor recobrimento dos óxidos de ferro e gibbsita.

Na comparação das amostras superficiais dos três solos, o Nvef apresentou relativamente maior sorção (K_d) (Figura 10), devido à sua maior superfície específica, quantidade de argila e carbono orgânico (C.O.). A maior quantidade de C.O. do Nvef (Tabela 4) favorece a maior sorção da molécula orgânica por interações hidrofóbicas (Regitano et al., 1997). A maior quantidade de argila do Nvef (Tabela 4) favorece a maior sorção do herbicida, pela possibilidade das ocorrência das forças de van der Waals e de pontes de

hidrogênio, mesmo que não tão importantes quanto para superfícies orgânicas (Koskinen & Harper, 1990).

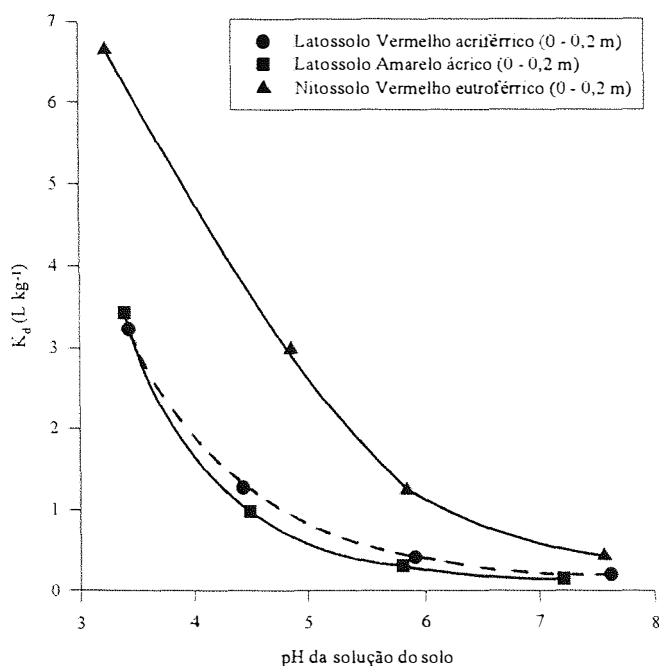


Figura 10 - Coeficiente de dissociação (K_d) em função do pH da solução dos solos em superfície.

Em subsuperfície, praticamente não ocorreu diferença na sorção do imazaquin nos três solos, mesmo o NVef apresentando maior SE e quantidade de argila (Tabela 4). Isso realça a importância dos óxidos de ferro e alumínio na adsorção eletrostática e/ou específica entre as moléculas do pesticida e os óxidos (Goetz et al., 1986) dos Latossolos altamente intemperizados (Figura 11).

4.2.3 Coeficiente de dissociação normalizado para conteúdo de carbono orgânico

Os pesticidas, por serem moléculas orgânicas e apresentarem interações hidrofóbicas, responsáveis pela sorção à matéria orgânica do solo, podem ter seu

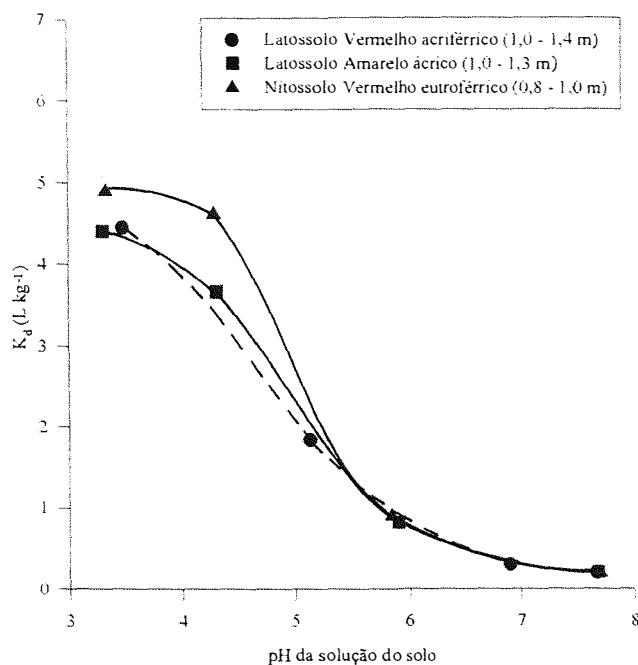


Figura 11 - Coeficiente de dissociação (K_d) em função do pH da solução dos solos em profundidade.

coeficiente de dissociação (K_d) normalizado para o teor de carbono orgânico (C.O.) do solo ($K_{oc} = K_d/C.O.$) (Cheah et al., 1997). Regitano et al. (1997) verificaram que, para solos com carga permanente negativa, a sorção de imazaquin (como a maioria dos pesticidas com características de ácido fraco) é diretamente proporcional ao teor de C.O. (correspondente ao número de sítios hidrofóbicos) e inversamente proporcional ao pH da solução do solo (especiação da molécula). Porém, para os solos estudados, em subsuperfície, os valores de sorção não ficaram em conformidade com o modelo de Regitano et al. (1997), sugerindo que outros atributos do solo estariam influenciando a capacidade sortiva dos colóides em subsuperfície. Neste caso, o coeficiente de dissociação normalizado para carbono orgânico (K_{oc}) não é adequado para explicar a sorção do pesticida (Green & Karickhoff, 1990). Na camada subsuperficial, quando o pH da solução do solo variou entre 3,8 e 5,7, a carga líquida positiva dos Latossolos, provavelmente, foi

o principal fator responsável pelo aumento da sorção, pois a maioria das moléculas de imazaquin encontrava-se na forma aniônica (Figuras 12 e 13). Já nas amostras do NVef, a não conformidade com o modelo pode ser devida à adsorção específica dos herbicida aos óxidos de Fe presentes em grande quantidade (Tabela 3; Figura 14).

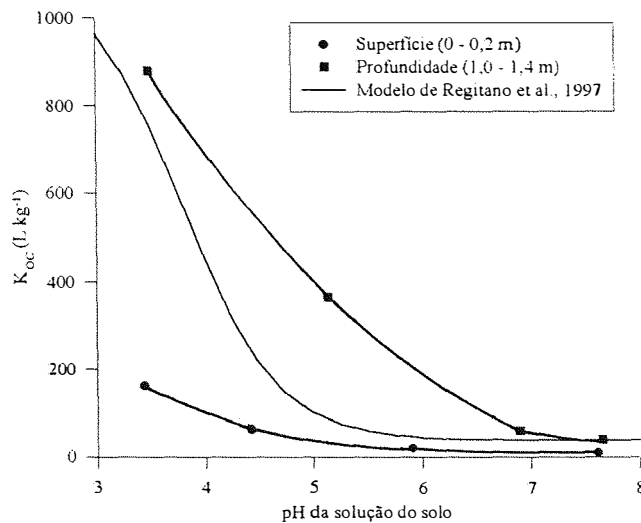


Figura 12 - Sorção de imazaquin normalizada em relação ao teor de carbono orgânico (K_{oc}) em função do pH da solução de um Latossolo Vermelho acriférico.

Para valores de pH abaixo de 3,8, a carga elétrica superficial do solo continuaria positiva, mas a maioria das moléculas de imazaquin estaria na forma neutra, minimizando as influências das interações eletrostáticas. Portanto, o contínuo aumento na sorção do herbicida no LVwf a valores baixos de pH ($pH \leq 3,8$) poderia ser explicado pelo mecanismo de troca de ligantes, uma vez que, com o decréscimo no pH, os sítios da superfície dos óxidos e hidróxidos ficam neutros ou com carga positiva. Neste caso, a ligação ferro-oxigênio torna-se fraca, devido à diminuição da densidade de elétrons da ligação, e os oxigênios são trocados como OH^- ou OH_2 com os grupos funcionais dos ácidos orgânicos (Evanko & Dzombak, 1998). Porém, para o LAW e NVef, no menor valor de pH, a sorção foi

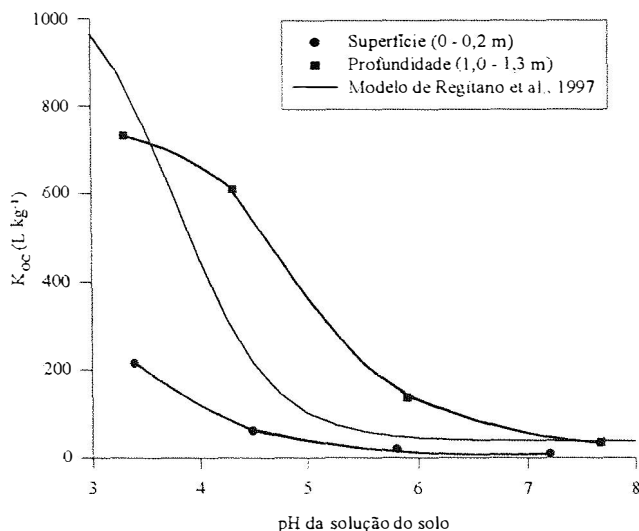


Figura 13 - Sorção de imazaquin normalizada em relação ao teor de carbono orgânico (K_{oc}) em função do pH da solução de um Latossolo Amarelo ácido.

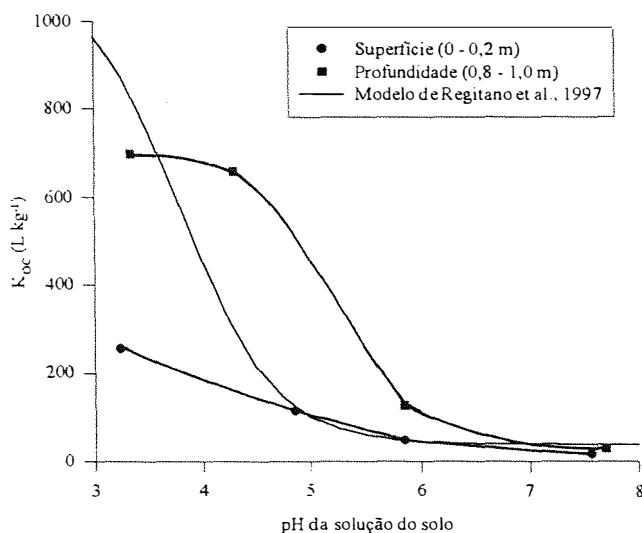


Figura 14 - Sorção de imazaquin normalizada em relação ao teor de carbono orgânico (K_{oc}) em função do pH da solução de um Nitossolo Vermelho eutroférico.

levemente menor do que a prevista pelo modelo, talvez pela menor quantidade de óxidos de ferro e gibbsita existentes nestes solos em relação ao LVwf, em subsuperfície (Tabela 3). De posse destas informações, infere-se que a sorção do imazaquin em solos com carga variável, com alta quantidade de óxidos e/ou baixa

quantidade de carbono orgânico (menor que 1%), a variação nos valores dos coeficientes de sorção poderiam ser mais bem explicados por outros atributos do solo, que não a matéria orgânica.

4.3 Dessorção parcial

Como seria de esperar, a porcentagem de imazaquin parcialmente desorvido do solo aumentou com o pH (Tabela 8 e Figuras 15, 16 e 17), devido à menor força de ligação entre as moléculas do pesticida e os colóides do solo (Baughman & Shaw, 1996). No Latossolo Vermelho acriférico (LVwf), a diferença na desorção parcial entre as camadas superficial e subsuperficial foram maiores em valores de pH inferiores a 5,0, sendo maior em superfície (Figura 15), evidenciando a maior força de ligação entre as moléculas do herbicida e os colóides do solo (Figuras 7 e 12). Como consequência, pode-se inferir que haveria menor propensão à lixiviação de imazaquin nesta faixa de pH, em subsuperfície. No Latossolo Amarelo ácrico (LAW), de forma geral, a porcentagem de imazaquin parcialmente desorvido em superfície foi menor que em subsuperfície nos maiores valores de pH (Figura 16), sendo que este comportamento pode estar relacionado com a menor quantidade de óxidos e hidróxidos, menor quantidade de argila e menor superfície específica (Tabelas 3 e 4). No Nitossolo Vermelho eutroférico (NVef), as porcentagens parcialmente desorvidas em superfície e subsuperfície foram próximas no menor valor de pH, porém com o aumento do pH a porcentagem parcialmente desorvida passou a ser maior na amostra subsuperficial (Figura 17), devido à menor força de ligação entre o pesticida e o solo, provavelmente explicada pela menor quantidade de carbono orgânico (Tabela 4).

Comparando as amostras superficiais dos solos, a porcentagem de

Tabela 8. Porcentagem de imazaquin parcialmente desorvido em diferentes valores de pH

pH	Dessorção parcial %	pH	Dessorção parcial %	pH	Dessorção parcial %
.....LVwf.....	LAW.....	Nvef.....	
0 - 0,2 m		0 - 0,2 m		0 - 0,2 m	
3,4	66,3 ± 6,6	3,4	68,0 ± 4,1	3,2	44,6 ± 6,3
4,4	81,9 ± 1,9	4,5	81,1 ± 1,0	4,9	62,5 ± 4,7
5,9	86,6 ± 2,3	5,8	80,8 ± 0,1	5,8	66,8 ± 3,7
7,6	88,9 ± 3,3	7,2	93,1 ± 0,6	7,6	78,4 ± 3,3
1,0 - 1,4 m		1,0 - 1,3 m		0,8 - 1,0 m	
3,5	53,1 ± 5,0	3,3	72,7 ± 3,8	3,3	47,0 ± 4,3
5,1	80,9 ± 3,3	4,3	77,7 ± 1,1	4,3	62,5 ± 4,6
6,9	86,5 ± 2,8	5,9	95,0 ± 0,7	5,8	82,1 ± 1,4
7,7	85,5 ± 3,0	7,7	98,9 ± 0,6	7,7	88,3 ± 1,9

LVwf = Latossolo Vermelho acriférico; LAW = Latossolo Amarelo ácido; Nvef = Nitossolo Vermelho eutoférico.

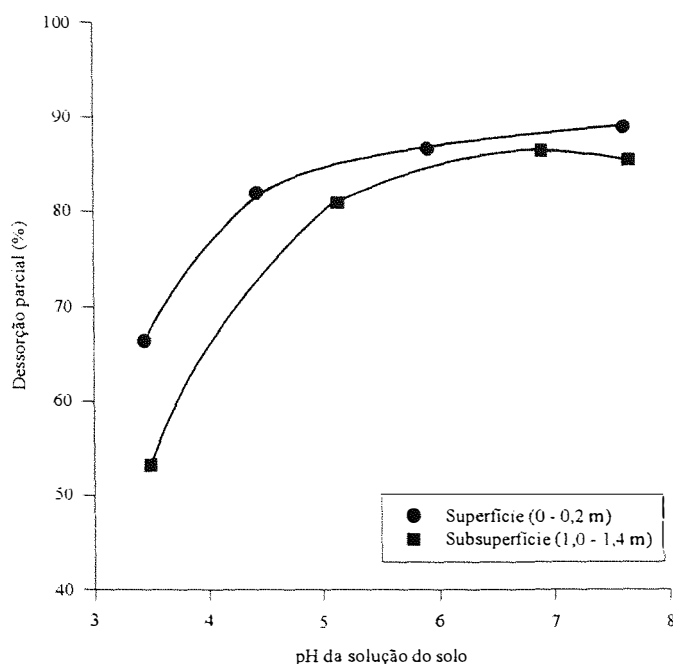


Figura 15 - Porcentagem parcialmente desorvida de imazaquin em função do pH da solução de um Latossolo Vermelho acriférico (LVwf).

imazaquin dessorvido parcialmente foi menor no NVef (Figura 18), devido a maior força de ligação resultante, por exemplo, de pontes de hidrogênio (Koskinen & Harper, 1990). Por outro lado, embora os solos apresentassem valores de K_d semelhantes em subsuperfície (Figura 11), a porcentagem parcialmente dessorvida apresentou a tendência de ser maior no LAw (Figura 19) devido, provavelmente, à menor quantidade de óxidos e hidróxidos de Fe e Al e menor quantidade de argila que a dos outros solos (Tabela 4). O resultado encontrado para o LAw mostra que não só a maior sorção do produto está relacionada à menor tendência a lixiviação, mas também à sua menor porcentagem parcialmente dessorvida.

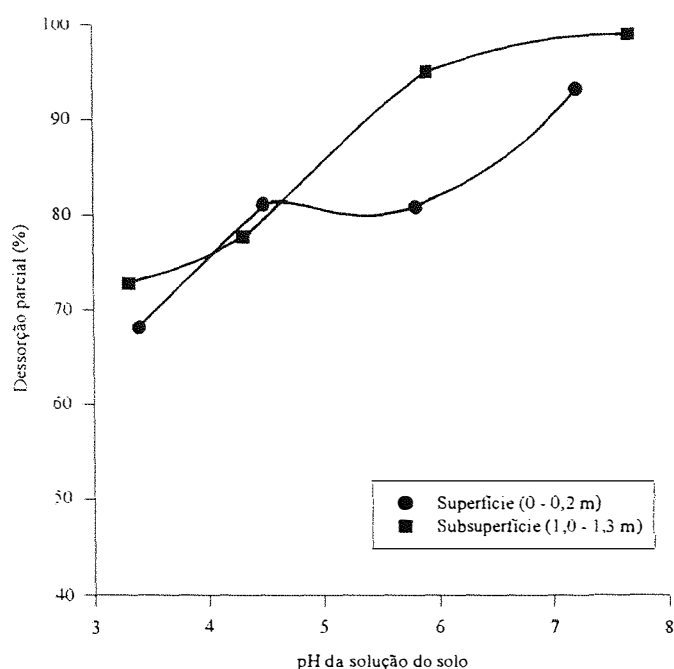


Figura 16 - Porcentagem parcialmente dessorvida de imazaquin em função do pH da solução de um Latossolo Amarelo ácido (Law).

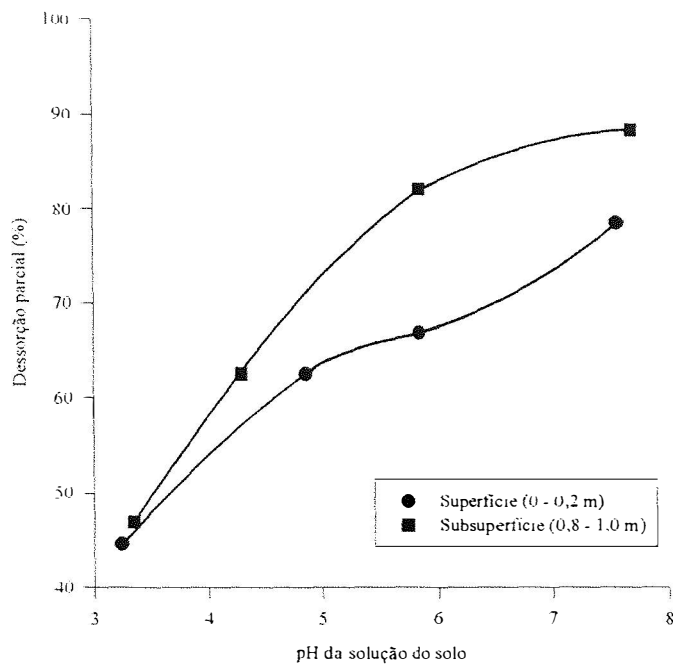


Figura 17 - Porcentagem parcialmente desorvida de imazaquin em função do pH da solução de um Nitossolo Vermelho eutroférico (NVef).

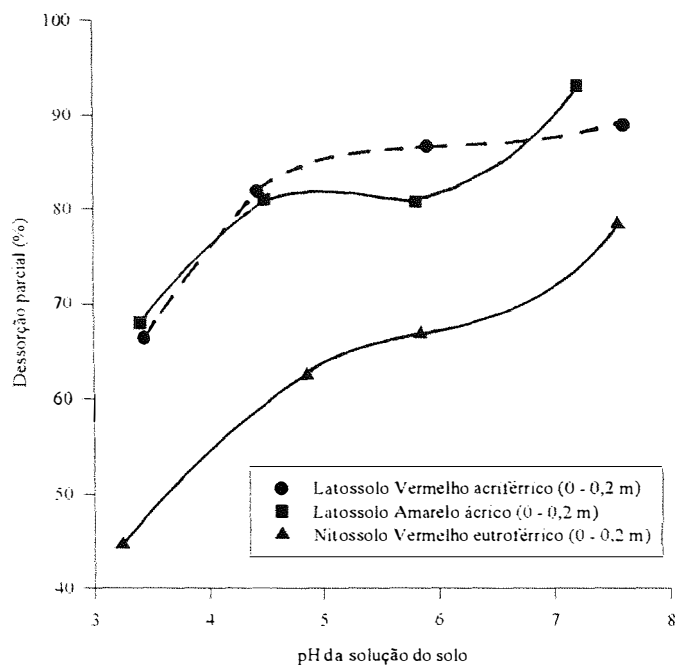


Figura 18 - Porcentagem parcialmente desorvida de imazaquin em função do pH da solução dos solos em superfície.

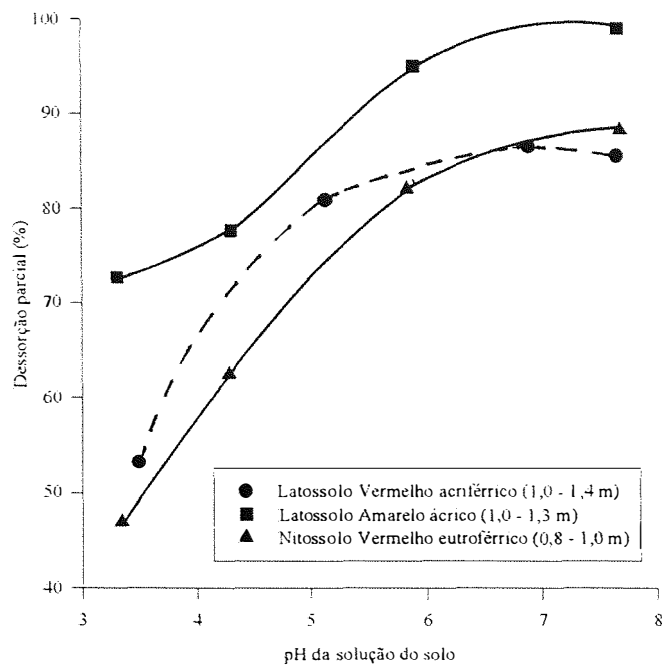


Figura 19 - Porcentagem parcialmente dessorvida em função do pH da solução dos solos em subsuperfície.

5 CONCLUSÕES

- O herbicida imazaquin apresenta baixa sorção em solos tropicais com cargas variáveis.

- À medida que diminui o pH da solução do solo, aumenta a sorção de imazaquin.

- Quando a carga elétrica líquida do solo é positiva e/ou a quantidade de carbono orgânico é muito baixa, não é possível prever a sorção de imazaquin considerando apenas a especiação da molécula e sua partição à fração orgânica do solo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEONI, L.R.F. Atributos eletroquímicos de solos ácidos do norte paulista. Piracicaba, 1992. 143p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Potencial elétrico superficial e carga elétrica líquida de latossolos ácidos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.18, p.181-185, 1994.

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Solos ácidos: atributos e manejo. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v.20, n.1, p.9-17, 1995.

ANDERSON, S.J.; SPOSITO, G. Cesium-adsorption method for measuring accessible structural surface charge. **Soil Science Society of America Journal**, v.55, n.6, p.1569-1576, 1991.

BARROW, N.J. A mechanistic model for describing the sorption of phosphate by soil. **Journal of Soil Science**, v.34, n.4, p.733-50, 1983.

BARROW, N.J. Modelling the effects of pH on phosphate sorption by soils.

Journal of Soil Science, v.35, n.2, p.283-297, 1984.

BARROW, N.J. **Reactions with variable-charge soils**. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, 1987. 191p.

BASHAM, G.; LAVY, T.; OLIVER, L.; SCOTT; H.D. Imazaquin persistence and mobility in three Arkansas soils. **Weed Science**, v.35, n.4, p.576-582, 1987.

BAUGHMAN, T.A.; SHAW, D.R. Effect of wetting/drying cycles on dissipation patterns of bioavailable imazaquin. **Weed Science**, v.44, n.2, p.380-382, 1996.

BELL, L.C.; GILLMAN, G.P. Surface charge characteristics and soil solution composition of highly weathered soils. In: ANDREW, C.S.; KAMPRATH, E.J. (Ed.). **Mineral nutrition of legumes in tropical and subtropical soils**. Melbourne: CSIRO, 1978. p.37-57.

BEST, J.A.; WEBER, J.B. Disappearance of s-triazines as affected by soil pH using a balance-sheet approach. **Weed Science**, v.22, n.4, p. 364-373, 1974.

BHALLA, P.; HACKETT, N.M.; HART, R.G.; LIGNOWSKI, E.M. Imazaquin herbicide. In: SHANER, D.L.; O'CONNOR, S.L. (Ed.). **The imidazolinone herbicides**. Boca Raton: CRC, 1991. cap.19, p.237-245.

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas, IAC, 1986. 94 p. (Boletim Técnico, 106).

- CHEAH, U.B.; KIRKWOOD, R.C.; LUM, K.Y. Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. **Pesticide Science**, v.50, n.1, p. 53-63, 1997.
- CIHACEK, J.L.; BREMMER, J.M. A simplified ethylene glycol monoethyl ether procedure for assessment of soil surface area. **Soil Science Society of America Journal**, v.43, n.4, p.821-822, 1979.
- COLBERT, F.O.; VOLK, V.V; APPLEBY, A.P. Sorption of atrazine, terbutrin, and GS-14254 on natural and lime-amended soils. **Weed Science**, v.23, n.5, p. 390-394, 1975.
- EVANKO, C.R.; DZOMBAK, D.A. Influence of structural features on sorption of NOM-analogue organic acids to goethite. **Environmental Science and Technology**, v.32, n.19, p.2846-2855, 1998.
- GOETZ, A.J.; WEHTJE, G.; WALKER, R.H.; HAJEK, B. Soil solution and mobility characterization of imazaquin. **Weed Science**, v.34, n.5, p. 788-793, 1986.
- GREEN, R.E.; KARICKHOFF, S.W. Sorption estimates for modeling. In: CHENG, H.H. (Ed). **Pesticides in the soil environment: process, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. cap.4, p.79-101.
- HANG, S.B.; FERREIRO, E.A.; DE-BUSSETTI, S.G. Movilidad y adsorción-

desorción de picloram, dicamba e imazaquin. **Investigación Agraria: Producción y Protección Vegetales**, v.11, n.2, p. 345-361, 1996.

HEILMAN, M.D.; CARTER, D.L.; GONZALES, C.L. The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area. **Soil Science**, v.100, n.6, p.409-413, 1965.

HUANG, P.M.; WANG, T.S.C.; WANG, M.K.; WU, M.H.; HSU, N.W. Retention of phenolic acids by noncrystalline hydroxy-aluminum and -iron compounds and clay minerals of soils. **Soil Science**, v.123, n.4, p.213-219, 1977.

JENKS, B.M.; ROETH, F.W.; MARTIN, A.R. Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation. **Weed Science**, v.46, n.1, p.132-138, 1998.

KELLS, J.J.; RIECK, C.E.; BLEVINS, R.L.; MUIR, W.M. Atrazine dissipation as affected by surface pH and tillage. **Weed Science**, v.28, n.1, p. 101-104, 1980.

KOSKINEN, W.C.; HARPER, S.S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H.H. (Ed). **Pesticides in the soil environment: process, impacts, and modeling**. Madison: Soil Science Society of America, 1990. cap.3, p.51-77.

LADLIE, J.; MEGGITT, W.F.; PENNER, D. Effect of soil pH on microbial degradation, adsorption, and mobility of metribuzin. **Weed Science**, v.24, n.5,

p. 477-481, 1976.

LEE, L.S.; RAO, P.S.C.; NKEDI-KIZZA, P.; DELFINO, J.J. Influence of solvent and sorbent characteristics on distribution of pentachlorophenol in octanol-water and soil-water systems. **Environmental Science and Technology**, v.24, n.5, p.654-661, 1990.

LEVY, G.J.; EISENBERG, H.; SHAINBERG, I. Clay dispersion as related to soil properties and water permeability. **Soil Science**, v.155, n.1, p.15-22, 1993.

LOUX, M.M.; LIEBL, R.A. & SLIFE, F.W. Adsorption of imazaquin and imazethapyr on soils, sediments, and selected adsorbents. **Weed Science**, v.37, n.5, p.712-718, 1989.

LUCHINI, L.C. Adsorção-dessorção dos herbicidas paraquat, diuron e 2,4-D em seis solos brasileiros. Piracicaba, 1987. 91p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo.

MANGELS, G. Behavior of imidazolinone herbicides in soils: A review of literature. In: SHANER, D.L.; O'CONNOR, S.L. (Ed.). **The imidazolinone herbicides**. Boca Raton: CRC, 1991. cap.16, p.191-209.

NICHOLLS, P.H.; EVANS, A.A. Sorption of ionisable organic compounds by field soils. Part 1: Acids. **Pesticide Science**, v.33, n.3, p. 319-330, 1991.

OLIVEIRA, J.B.; MENK, J.R.F. **Latossolos roxos do Estado de São Paulo**. Campinas: Instituto Agrônômico, 1984. 135 p. (Boletim Técnico, 82).

OLIVEIRA, J.B.; PRADO, H. **Levantamento pedológico semi-detalhado do Estado de São Paulo: quadrícula de Ribeirão Preto. II. Memorial Descritivo.** Campinas: Instituto Agrônômico, 1987. (Boletim Científico, 7).

PEIXOTO, T.T.G.; TRAINA, S.J.; BEGAN, J.N. Aplicabilidade do método de adsorção de céσιο na determinação da carga elétrica permanente em Latossolo derivado do basalto do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., Viçosa, 1995. **Anais.** Viçosa: UFV; SBCS, 1995. p.295-297.

PIRES, N.M.; SILVA, J.F.; SILVA, J.B.; FERREIRA, L.R.; CARDOSO, A.A. Adsorção e lixiviação de Trifluralin e Imazaquin em diferentes solos. **Revista Ceres**, v.44, n.253, p. 300-314, 1997.

RATNER-ZOHAR, Y.; BANIN, A.; CHEN, Y. Oven drying as a pretreatment for surface-area determinations of soils and clays. **Soil Science Society of America Journal**, v.47, n.5, p. 1056-1058, 1983.

RAVELLI NETO, A.; LIMA, E.; PEREIRA, M.G. Movimento em colunas de solo do herbicida chlorsulfuron em três latossolos brasileiros (compact disc). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26., Rio de Janeiro, 1997. **Informação globalizada – Uso do solo: trabalhos.** Rio de Janeiro: SBCS/UFRRJ/CNPS, 1997.

REDDY, K.N.; LOCKE, M.A. Imazaquin spray retention, foliar washoff and runoff losses under simulated rainfall. **Pesticide Science**, v.48, n.2, p.179-187, 1996.

- REGITANO, J.B.; BISCHOFF, M.; LEE, L.S.; REICHERT, J.M.; TURCO, R.F. Retention of Imazaquin in soil. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.16, n.3, p.397-404, 1997.
- RENNER, K.A.; MEGGITT, W.F.; PENNER, D. Effect of soil pH on Imazaquin and Imazethapyr adsorption to soil and phytotoxicity to corn (*Zea mays*). **Weed Science**, v.36, n.1, p. 78-83, 1988.
- RESENDE, M.; SANTANA, D.P. Uso das relações k_i e k_r na estimativa da mineralogia para classificação dos Latossolos. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. **Anais**. Rio de Janeiro: Embrapa/SNLCS, 1988. p.225-232. (Documentos SNLCS, 12).
- REYES, E.D.; JURINAK, J.J. A mechanism of molybdate adsorption on $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.31, n.5, p. 637-640, 1967.
- SAKURAI, K.; OHDATE, Y.; KYUMA, K. Factors affecting zero point of charge (ZPC) of variable charge soils. **Soil Science and Plant Nutrition**, v.35, n.1, p.21-31, 1989.
- SANNINO, F.; VIOLANTE, A.; GIANFREDA, L. Adsorption-desorption of 2,4-D by hydroxy aluminium montmorillonite complexes. **Pesticide Science**, v.51, n.4, p.429-435, 1997.
- SIQUEIRA, C., LEAL, J.R., VELOSO, A.C.X. & SANTOS, G.A. Eletroquímica

de solos tropicais de carga variável: II. quantificação do efeito da matéria orgânica sobre o ponto de carga zero. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.14, n.1, p.13-17, 1990.

STEVENSON, F.J. Organic matter reactions involving herbicides in soil. **Journal of Environmental Quality**, v.1, n.4, p.333-343, 1972.

STOUGAARD, R.N.; SHEA, P.J.; MARTIN, A.R. Effect of soil type and pH on adsorption, mobility and efficacy of imazaquin and imazethapyr. **Weed Science**, v.38, n.1, p.67-73, 1990.

TORNISIELO, V.L.; MOREIRA, E.M.; REGITANO, J.B.; MONTEIRO, R.T.R.; COSTA, M.A. Vertical leaching of radioabelled diuron in Brazilian soils. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NUCLEAR AND RELATED TECHNIQUES IN AGRICULTURE, INDUSTRY, HEALTH AND ENVIRONMENT, 1. Havana, 1997. **Anais**.

TORNISIELO, V.L.; PINHO, R.S.; MONTEIRO, R.T.R.; COSTA, M.A. Lixiviação do inseticida ^{14}C -Endosulfon em solos do Estado de São Paulo. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio-Ambiente**, v.8, 1998. /No prelo/

UEHARA, G. Agric properties and their significance to soil classification. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8. Rio de Janeiro, 1986. **Proceedings**. Rio de Janeiro: Embrapa/SNLCS, 1988. p.19-22.

YU, T.R. **Chemistry of variable charge soils.** New York: Oxford University Press, 1997. 505p.

WEPPLO, P.J. Chemical and physical properties of the imidazolinones. In: SHANER, D.L.; O'CONNOR, S.L. (Ed.). **The imidazolinone herbicides.** Boca Raton: CRC, 1991. cap.3, p.15-29.