UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SÃO PAULO

DEPARTAMENTO DE PRODUÇÃO VEGETAL - ESALQ

LPV715 – TÓPICOS ESPECIAIS EM MATOLOGIA

VANESSA TAKESHITA

ASPECTOS DA ADSORÇÃO E LIXIVIAÇÃO DOS HERBICIDAS NO SOLO

Trabalho entregue como requisito parcial de nota na disciplina de Tópicos Especiais em Matologia, ministrada pelo Prof. Dr. Ricardo Victória Filho.

Piracicaba – SP

Setembro de 2018

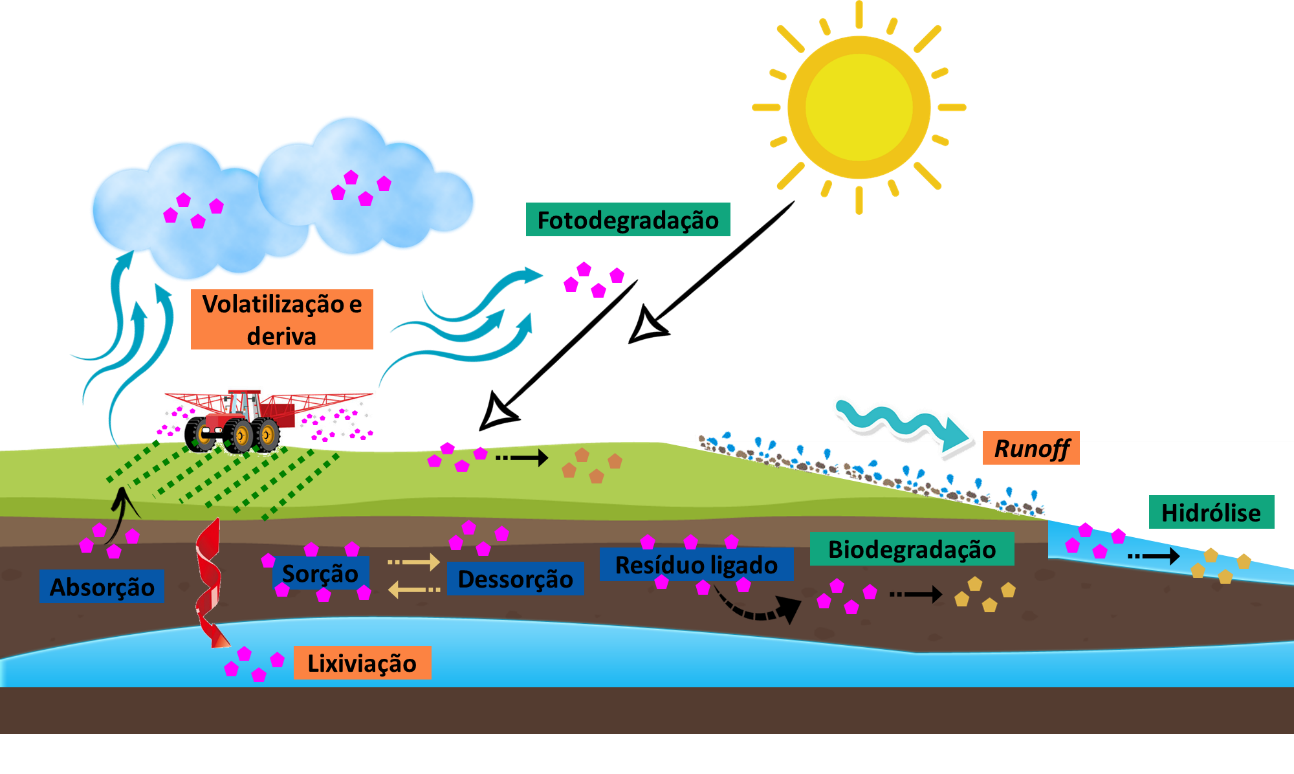
# INTRODUÇÃO

Os herbicidas são largamente utilizados no controle químico de plantas daninhas em diversas culturas no Brasil e no mundo. Por isso, são detectados com maior frequência fora das áreas de aplicação, contribuindo com o risco de contaminação ambiental (Santos et al., 2013). No entanto, após serem aplicados podem seguir distintos caminhos no ambiente, sendo o solo seu principal destino (Oliveira e Brighenti, 2011). De modo que a sorção é o primeiro processo que ocorre após a adição do herbicida no solo (Khorram et al. (2016).

Os processos que controlam o destino dos herbicidas no ambiente (Figura 1) envolvem a retenção (adsorção, absorção e precipitação), de transformação (decomposição ou degradação) e de transporte (deriva, volatilização, lixiviação, escoamento superficial ou *runoff*), bem como a interação entre eles (Queiroz et al., 2009). Para os herbicidas aplicados diretamente sobre o solo em pré-emergência ou pré-plantio incorporado (PPI) o processo de retenção é o mais importante, pois regula tanto os aspectos ambientais de risco como na eficiência de controle de plantas daninhas por estes produtos (Westra et al., 2014).

Segundo Costa et al. (2004), características do solo interferem diretamente na retenção dos herbicidas, tais como teores de matéria orgânica (MO), argila e óxidos de ferro e manganês, pH, capacidade de troca de cátions (CTC), área superficial específica, porosidade, teor de umidade, presença e diversidade de microrganismos. Que interagem com as propriedades físico químicas dos herbicidas, como solubilidade em água (S), pressão de vapor (PV), coeficiente de partição octanol-água (Kow), constante de equilíbrio de ionização ácido (pKa) ou base (pKb), constante da lei de Henry (H) e meia-vida (t1/2) (Oliveira e Brighenti, 2011). O conhecimento desses fatores é de fundamental importância para prever o comportamento de herbicidas nas diferentes classes de solo, para o uso de dosagens apropriadas e evitar efeitos prejudiciais ao ambiente e às culturas subsequentes (Rossi et al., 2005).

Para culturas que necessitam de um controle de plantas daninhas por longos períodos, tal como a cana-de-açúcar, com a aplicação de herbicidas residuais, a preocupação com o destino e eficácia dos produtos é ainda maior. De modo que merecem maior atenção em relação as interações com o ambiente, para que não provoquem danos na cultura tratada ou perca de eficiência de controle (Freitas et al., 2014). Bem como a aplicação dos herbicidas devem ser realizadas de modo a minimizar as perdas no ambiente. De acordo com Gebler e Spadotto (2004), a aplicação de herbicidas deve seguir sempre que possível as seguintes recomendações: usar formulações compatíveis com a forma de aplicação e com o alvo; manter o equipamento regulado e em condições ótimas de uso; evitar que o sistema crie gotas diferentes do previsto para a otimização da atuação do produto; procurar aplicar em condições ambientais e climáticas ótimas (boa umidade do ar, solo em capacidade de campo, temperaturas mais amenas e ventos de menos de 10 km/h, sem a possibilidade de chuva próxima); usar produtos e doses recomendados para as condições de solo existentes; sempre usar água de boa qualidade (ausência de partículas em suspensão, pH entre 5,5 e 7,5; sem excesso de sais).



**Fig. 1.** Processos que indicam o comportamento dos herbicidas no solo relacionados a retenção, transporte e transformação.

Diante dos fatos abordados, o objetivo desta revisão é discutir os principais fatores que interferem nos processos de sorção e lixiviação de herbicidas no ambiente e apresentar as principais metodologias que possibilitam a visualização destes processos em condições experimentais de estudo.

# ASPECTOS DA ADSORÇÃO DOS HERBICIDAS NO SOLO

A retenção de herbicidas no solo envolve os processos de adsorção e absorção do produto à matriz do solo, descrevendo a atração e a retenção reversível (mesmo que não completamente) de um composto nas partículas do solo (Gebler e Spadotto, 2004; Oliveira e Brighenti, 2011). O termo adsorção pode ser substituído por outro, denominado sorção, sem que haja distinção entre adsorção, absorção, precipatação ou partição hidrofobia (Regitano, 2002). Que leva em consideração o desaparecimento do herbicida da solução do solo, considerando o equilíbrio entre o material adsorvente (solo) e o adsorvido (herbicida) (Silva et al., 2014).

Quando no solo e não absorvido pelas plantas, degradado pela biota ou transportado para outros compartimentos do ambiente o herbicida fica disponível para as relações com o solo. Sendo esta adsorção o acúmulo da molécula com a interface solo-água ou solo-ar (Koskinen e Harper, 1990). Que de acordo com Gebler e Spadotto (2004) se caracteriza por um fenômeno de “superfície”, pois por meio de processos hidrofóbicos, físicos e químicos o composto passa da solução do solo para as superfícies externas e internas (poros) das partículas minerais e orgânicas do solo. A interação com estas superfícies se dá pelas forças de ligação de pontes de hidrogênio, ligações hidrofóbicas, ligações eletrostáticas, reações de coordenação e ligações de troca, entre outras. (Silva et al., 2014). Bem como a ligação física por força de Van der Waals, responsável pela ligação fraca de moléculas herbicidas grandes e de massa elevada (Schwarzenbach et al., 1993). Sendo as ligações covalentes as mais importantes na sorção de moléculas com grupos que contem fósforo em óxidos e hidróxidos de Fe e Al do solo, como o glyphosate por exemplo (Cheah et al., 1997). As interações hidrofóbicas correlacionam-se com a sorção de moléculas apolares, como as sulfoniluréias, nas porções da matéria orgânica do solo (Grover, 1975).

A estimativa de sorção é dada pelo coeficiente de sorção (Kd), que determina, de acordo com Silva et al. (2014), a relação entre as concentrações dos herbicidas em solução e aquelas sorvidas no solo, de acordo com a seguinte equação:

onde, *Kd*representa a relação entre a concentração do herbicida que permanece sorvido no solo, *Cs* (µg g-1) e a concentração do herbicida encontrada na solução do solo em equilíbrio *Ce* (µg mL-1).

O Kd aumenta de acordo com o teor de CO do solo, principalmente no caso de herbicidas básicos e não-iônicos, portanto, os valores de Kd são normalmente normalizados para esse conteúdo de CO do solo, obtendo o Koc (Smernik et al., 2015). Pode ser determinado segundo a equação apresentada por Silva et al. (2014):

onde, KOC representa o coeficiente de sorção normalizado para o teor de carbono orgânico do solo (L kg-1) e fOC indica o teor (% ou dag kg-1) de carbono orgânico do solo (% matéria orgânica dividido por 1,72). Contudo, de acordo com os mesmos autores, a padronização do Kd para o teor de carbono orgânico no solo não é consenso. Visto que a sorção dos herbicidas na matéria orgânica ocorre de forma heterogênea, dependente das características da matéria orgânica presente no solo e dos mecanismos envolvidos neste processo. Oliveira Jr. et al. (1999) verificaram a correlação do Kd e Koc de distintos herbicidas com o teor de CO e CTC dos solos na maioria dos herbicidas testados. Destes, os ácidos fracos (imazethapyr, metsulfuron, nicosulfuron e sulfometuron) apresentaram menor sorção, os básicos fracos (atrazine, hexazinone e simazine) e não-iônicos (alachlor) foram os mais sorvidos.

Bailey e White (1964) apontam que os estudos da sorção de herbicidas no solo dois caminhos podem ser percorridos, de maneira indireta a sorção pode ser indicada pela lixiviação e biodisponibilidade do herbicida no solo ou de maneira direta, por meio de isotermas de sorção (modelos matemáticos) que expliquem a sorção direta nos colóides do solo. Pensando no método direto de determinação da sorção, os modelos matemáticos são representados por isotermas, elaboradas a partir de diferentes concentrações do herbicida no solo (Silva et al., 2014). De acordo com Silva et al. (2014), os modelos mais utilizados são o de Freundlich e o de Langmuir:

Freundlich (*Kf*):

onde, *Cs* é a quantidade do herbicida adsorvido no solo (mg g-1); *Ce* é a concentração de do herbicida em equilíbrio (mg mL-1); *Kf*é o coeficiente de adsorção de Freundlich; e *1/n* é um fator de linearização, que determina a intensidade da sorção do herbicida no solo. Quando o valor de *1/n* for igual a 1, o *Kf*,corresponde ao aumento linear da concentração do herbicida.

Langmuir (*K*):

onde, *Cm* representa a quantidade máxima do herbicida adsorvido (mg g-1); *Ce* é a concentração de do herbicida em equilíbrio (mg mL-1); e *K1* é o coeficiente de adsorção para este modelo.

Em relação ao método mais indireto na determinação da sorção de um herbicida no solo a biodisponibilidade em solução do solo é um indicativo da maior ou menor sorção do produto presente no solo. Mais adiante discutiremos a respeito da lixiviação de herbicidas que também é envolvida neste processo. Resultados de experimentos a respeito da disponibilidade do herbicida em solução em função do conteúdo de matéria orgânica e tipo de solo, comparando a dosagem necessária de herbicidas para a obtenção do controle percentual de plantas daninhas podem auxiliar no entendimento a respeito da sorção dos herbicidas no solo (Bailey e White, 1964). A absorção dos herbicidas pelas plantas que culmina na eficácia no controle das plantas daninhas e a movimentação destes produtos no solo, dependem em grande parte do equilíbrio entre os processos de sorção e dessorção (Rocha et al., 2013). Indicando em geral, que a sorção dos herbicidas é menos pronunciada quando correlacionada com a maior quantidade de carbono orgânico no solo e de textura mais argilosa e maior quando em solos de textura mais leve (maior teor de areia). De modo que diversos fatores além do solo podem interferir neste processo. Como poderemos verificar nos próximos tópicos desta revisão.

## 2.1. Fatores que afetam a sorção de herbicidas no solo

### 2.1.1. Características do solo

Oliveira e Brighenti (2011) discutem a relação dos minerais de argila e sua correlação com a sorção dos herbicidas em superfície de acordo com as cargas destas partículas do solo. Em solos tropicais, os minerais de argila mais frequentes são os silicatados e os compostos por óxidos de Fe e Al. Os minerais silicatados são os mais abundantes destes, representado pelo grupo das caulinitas, ou argilas 1:1. Neste tipo de argila as cargas superficiais são dependentes de pH, geradas pela quebra das bordas dos minerais pelos processos de intemperismo, sendo as cargas do solo restritas a superfície externa destes minerais. Sendo até 80 % da CTC destes solos relacionada com a matéria orgânica associada a estes minerais (Raij, 1981), caso contrário apresentam baixo potencial de sorção dos herbicidas. Já em climas temperados, onde o intemperismo é mais brando, a geração de cargas do solo fica relacionada com as camadas que compõem estes minerais. Sendo conhecidos como argilas 2:1, formadas pela lâmina de octaedro entre duas de tetraedo, representadas pelo grupo de minerais esmectita e vermiculita. As substituições isomórficas de elementos nas lâminas da argila formam as cargas referentes a CTC destes solos, apresentando alta superfície específica, sendo conhecidas como argilas de alta atividade. Sendo nestes solos a CTC a maior responsável pela sorção dos herbicidas. De modo geral, solos com maior teor de argila tendem a apresentar maior sorção dos herbicidas, contudo a recomendação de doses baseada nos teores de argila nos solos pode ser errônea, visto que a presença da matéria orgânica pode alterar a dinâmica de sorção dos herbicidas no solo (Silva et al., 2014).

Para herbicidas básicos e não iônicos, a sorção no solo aumenta de acordo com o incremento da capacidade de troca catiônica do solo (CTC), área de superfície específica e teor de carbono orgânico do solo (Oliveira Jr et al., 1999). Já para herbicidas ácidos o pH e a textura do solo são fatores decisivos para a sorção (Guo, 2003; Oliveira Jr e Regitano, 2009). Dentre os componentes do solo, a matéria orgânica do solo (MOS) tem sido relatada como importante fator na retenção de herbicidas, na redução da mobilidade no perfil do solo e potencial de descontaminação do ambiente (López-Piñero et al., 2013; Bonfleur et al., 2015; Tejada e Benítez, 2017). Pois, em solos argilosos a matéria orgânica é responsável por 30-40% da capacidade de troca catiônica (CTC) e, de 50-60% em solos arenosos (Verdade, 1956). De modo que dentre os componentes da matéria orgânica as substâncias húmicas são as maiores responsáveis pela sorção dos herbicidas (Cox et al., 2000). Na literatura, há relatos da correlação positiva entre o C aromático dos ácidos húmicos com os valores de Kocdos herbicidas (Ahmad et al., 2001; Ahangar et al., 2008; Mitchell e Simpson, 2012). Para linuron, Dorado et al. (2005) encontraram maior afinidade de retenção em solos com ácidos húmicos. Chefetz et al. (2000) verificaram valores 10 vezes maiores de Koc para compostos hidrofóbicos em huminas.

Neste sentido, Mendes et al. (2014) encontraram correlação significativa entre a sorção do diuron, hexazinone e sulfometuron-methyl, e os teores de matéria orgânica e CTC de solos brasileiros. Tatarková et al. (2013) e Martin et al. (2012) indicaram correlação positiva da sorção de MCPA e atrazine em solo com alto teor de CO, devido a alteração do solo com biochar (carvão de origem vegetal). Neste sentido, Silva et al. (2014) ressaltam a importância da matéria orgânica na sorção dos herbicidas, bem como na degradação. De modo que erros na estimativa desse CO, bem como a presença de argilas de baixa realitividade e desconhecimento a respeito dos argilominerais presentes no solo culminam na recomendação de dosagens errônea. Devendo serem levados em consideração para uma adequada recomendação das doses dos produtos.

O pH do solo influencia a tanto a sorção dos herbicidas quanto a atividade herbicida no solo, pois afeta o caráter iônico do solo, da matéria orgânica e da argila (Oliveira et al., 2006). Alister et al. (2011) indicam que para o MCPA a influência do pH do solo e a CTC foram as mais importantes na sorção deste herbicida. Pois o Kd (1,52 L kg-1) para o solo de pH 5,52 foi maior que para os demais herbicidas estudados. A explicação para tal fato é que neste pH o herbicida encontrava-se na maior parte na forma catiônica, ou seja, o pKa (3.73) do herbicida estava mais próximo do pH do solo que os demais herbicidas, neste caso, em que o MCPA é um herbicida ácido fraco.

### 2.1.2. Propriedades físico-químicas do herbicida

Baseado nos capítulos de Oliveira e Brighenti (2011) e Silva et al. (2014) a respeito do comportamento de herbicidas no ambiente, será abordada cada característica físico-química dos herbicidas e sua correlação com a sorção destes compostos no solo.

***Coeficiente de partição octanol-água (Kow)***

Representa a afinidade que cada molécula possui com a fração lipofílica em uma solução. Quanto maior o valor do *Kow*,(mais apolar a molécula), maior será o potencial de retenção á superfícies hidrofóbicas no solo, que principalmente são relacionadas com a fração orgânica do solo. São valores admensionais expressos na forma logarítmica (log *Kow*), sendo constantes para uma determinada molécula, em certa temperatura.

***Constante de equilíbrio de ionização do ácido ou da base (pKa)***

Representa o valor do pH em que 50 % das moléculas presentes em solução estarão na forma dissociada e os outros 50 % estarão na forma não-dissociada. Sendo valores intrínsecos de cada molécula, determinado pela dissociação dos radicais presentes em sua estrutura química. Esta constante pode classificar os herbicidas em ácidos e básicos. Os ácidos são os compostos capazes de doar prótons e formar íons carregados negativamente no solo (repulsão pelas cargas do solo). De modo que se o pH do meio estiver acima do valor pKa deste herbicida, ele se encontrará na forma aniônica no solo e, se o pH estivar abaixo do pKa estará na forma molecular (não-dissociada). Já os herbicidas básicos, são aqueles capazes de receber prótons e formar íons carregados positivamente no solo (atração pelas cargas do solo). Onde, em pH maior que seu pKa estarão na forma molecular e em pH maior estarão na forma dissociada (iônica). São exemplos de herbicidas ácidos são os herbicidas pertencente ao grupo químico das sulfonilureias e imidazolinonas, bem como para os básicos podem ser citados a atrazine o diquat e o paraquat. Outros herbicidas que não se dissociem no solo, chamados não-iônicos são mais correlacionados com a sorção na fração orgânica no solo do que pelas cargas iônicas do solo, como por exemplo o alachlor e metolachlor.

***Solubilidade (Sw)***

Indica a quantidade máxima do herbicida capaz de se dissolver em água a uma determinada temperatura. Quanto maior o valor da solubilidade, maior será a hidrofilicidade da molécula, sendo expressa em mg L-1 (geralmente a 25 °C). Esta propriedade correlaciona-se diretamente com a anterior (*pKa*), pois herbicidas ionizáveis estarão muito mais solúveis em água quando o pH for maior que o valor do pH (Exemplos: sulfonilureias e imidazolinonas). Esta propriedade interfere diretamente na disponibilidade do herbicida em solução, pois normalmente quanto maior a solubilidade, maior a possibilidade de o herbicida ser transportado no solo pela água.

## 2.2. Dessorção e formação de resíduo ligado

A sorção é um processo reversível no solo, onde há o retorno de parte do herbicida sorvido para a solução do solo (dessorção) (Lavorenti et al., 2003). Sendo a dessorção um processo relacionado ainda com a adsorção de herbicidas no solo. Contudo este não é que correspondente a ordem crescente de sua sorção, devido a processos não bem esclarecidos relacionados a cinética de sorção ou de natureza termodinâmica (Chefetz et al., 2004). Não dependendo apenas da sorção, mas também da forma com que ocorre a interação de cada composto com a superfície das partículas do solo (Vivian et al., 2007). Quando a sorção passa a ser irreversível têm-se um fenômeno chamado histerese (H) (Passos et al., 2013); permitindo a formação de resíduos ligados.

Quando a molécula herbicida fica retida nas partículas do solo fortemente, de modo que a cinética de dessorção fica mais lenta com o envelhecimento do herbicida no solo, até que seja irreversível, temos o que é chamado de formação de resíduo ligado. De acordo com Lavorenti et al. (2003) o resíduo ligado é aquele não extraível do solo sem que a natureza da molécula e da matriz sejam alteradas. Gebler e Spadotto (2004) definem a força de sorção das moléculas baseadas nos valores de *Koc*, onde, quanto maior o valor, maior a força de retenção na fração orgânica do solo e também a chance da formação destes resíduos ligados no solo, principalmente associado a matéria orgânica e as substâncias húmicas do solo.

## 2.3. Metodologias para verificação da sorção de herbicidas

Os métodos de medição da sorção dos herbicidas no solo podem ser diretos e indiretos, sendo o primeiro pela verificação da quantidade sorvida no solo e da quantidade em equilíbrio, verificadas após a extração dos compostos da matriz do solo (Oliveira e Brighenti, 2011). Já o método indireto requer a verificação apenas da concentração do herbicida em solução após o equilíbrio, sendo a quantidade sorvida obtida pela diferença entre a quantidade adicionada inicialmente no solo e a em equilíbrio na solução (Green e Karickhoff, 1990). Podendo ambos os métodos serem analisados por técnicas cromatográficas, bem como pelo uso de 14C-herbicidas. Neste sentido, o uso de moléculas radiomarcadas é utilizado, principalmente devido a precisão do método em relação a observação do isótopo do composto a ser estudado. Sendo descrito por Mendes et al. (2016; 2017a). Estes autores indicam que os estudos devem ser realizados de acordo com as diretrizes da OECD 106 “Adsorption – Desorption Using a Batch Equilibrium Method” (OECD, 2000), sendo estudos aceitos pelo IBAMA para registro de herbicidas.

Além dos métodos mais sofisticados de quantificação da sorção, a realização de bioensaios também pode ser utilizado neste estudo. Silva et al. (2014), descrevem a elaboração e condução dos experimentos. Estes comparam a sorção de herbicidas em solos distintos, tendo como base comparativa a sorção em areia lavada. O cálculo da sorção são referentes ás notas de controle (C50), por meio de curva dose-resposta, dadas as espécies vegetais indicadoras, sendo representado pela relação de sorção (RS):

Valores de RS elevados sugerem maior capacidade de sorção do herbicida no solo e, portanto, menor potencial de lixiviação do composto no perfil do solo. Neste sentido, Freitas et al. (2014) em experimento com sulfentrazone determinou que a maior sorção deste herbicida (>RS) foi relacionada aos solos com maiores teores de carbono orgânico, comparando cinco solos com a areia lavada, utilizando *Sorghum bicolor* como planta indicadora.

# ASPECTOS DA LIXIVIAÇÃO DOS HERBICIDAS NO SOLO

A lixiviação dos herbicidas no perfil do solo é influenciada pela disponibilidade de água no solo para o movimento descendente ou lateral do herbicida, das propriedades físico-químicas do produto e do potencial de sorção do herbicida ao solo (Azcarate et al., 2015). Sendo este processo a principal forma de transporte no solo de herbicidas não-voláteis e solúveis em água (Monquero et al., 2008). Para ser lixiviado, o herbicida deve estar presente na solução do solo e/ou adsorvido a pequenas partículas, como argilas, ácidos fúlvicos e húmicos de baixo peso molecular, aminoácidos, peptídeos e açúcares, entre outras (Oliveira, 2001).

É de suma importância salientar que a lixiviação é essencial para a incorporação dos herbicidas no perfil do solo a fim de atingir o banco de sementes do solo, contribuindo com a eficiência dos produtos no controle das plantas daninhas (Oliveira, 2001). Pode também reduzir a persistência dos herbicidas, por promover o transporte desses compostos para uma região mais profunda do perfil do solo, menos explorada pelas raízes das plantas daninhas e culturas (Inoue et al., 2010).

Mesmo o processo de lixiviação (~1%) sendo o menos relacionado a perca dos herbicidas, quando comparado com outros processos de transporte, como *runoff* (~5%) e volatilização (40-80%) (Plimmer, 1992). Contudo, diversos estudos têm detectado herbicidas em águas subterrâneas e superficiais (Armas et al., 2007; Cerdeira et al., 2007; Back et al., 2016; Primel et al. 2005; Torres et al., 2015;). Neste sentido, observar as características do solo, do herbicida, sua correta aplicação e manejo é necessário para minimizar os riscos de contaminação ambiental destes produtos sem que haja perdas na eficiência de controle.

## 3.1. Fatores que interferem a lixiviação

Em geral, os mesmos processos que afetam a sorção dos herbicidas no solo interferem nos processos de transporte e transformação dos herbicidas. A lixiviação é diretamente dependente da retenção dos compostos pelas partículas do solo, pois quanto menor a disponibilidade em solução, menor a lixiviação e perda de herbicidas para o ambiente.

### 3.1.1. Características do solo

A textura, tamanho e densidade de poros, estrutura, densidade, teor de matéria orgânica e o pH são atributos do solo que influenciam na lixiviação dos herbicidas (Levanon et al., 1993; Prata et al., 2003). Em solos tropicais, altamente intemperizados há o predomínio de minerais de argila do tipo 1:1 e óxidos de Fe e Al, como os Latossolos por exemplo (Regitano et al., 2001). A argila juntamente com a matéria orgânica são os constituintes deste tipo de solo que mais interferem no potencial de lixiviação dos herbicidas, principalmente, daqueles herbicidas que possuem caráter básico ou não-iônico (Prata e Lavorenti, 2000; Inoue et al., 2008). Para solos de textura mais arenosa contendo baixo teor de matéria orgânica, então, há maior risco de contaminação da água subterrânea (Rossi et al., 2005; Inoue et al., 2008; Possamai et al., 2013). De modo que a lixiviação diminui em solos ricos em matéria orgânica e de textura argilosa (Inoue et al., 2008). Em solos menos compactados e mais porosos o movimento da água é facilitado e maiores as chances de mobilidade dos produtos no perfil do solo, por processos de difusão e dispersão (Gebler e Spadotto, 2004).

Considerando as propriedades físico-químicas dos solos, o pH, por ser influente na sorção dos herbicidas, também afeta diretamente a lixiviação dos herbicidas. Para herbicidas ácidos fracos, como as triazolpirimidinas e as imidazolinonas, em condições de pH ácido (com o pH menor que o pKa do herbicida) a persistência no solo é maior (maior sorção) sendo a lixiviação menos facilitada (Raeder et al., 2015). Segundo o mesmo autor, nestas condições de baixo pH, as moléculas dos herbicidas se tornam mais hidrofóbicas, e associam-se melhor com a matéria orgânica do solo, ficando mais retidas. Ainda, no caso de herbicidas bases fracas (sulfonilureias), em pH mais elevado a persistência é maior nos solos, sendo em pH mais baixo sua solubilidade e degradação são aumentadas. Sendo que, para imidazolinonas e sulfonilureias a maior mobilidade dos herbicidas ocorre em condições de solo com valores de pH próximos à neutralidade ou alcalinos (Kah e Brown, 2006; Kraemer et al., 2009).

Outra característica do solo que interfere neste processo é o teor de umidade do solo, onde baixos teores de água no solo favorecem a ligação das moléculas de herbicida à fase sólida, reduzindo sua disponibilidade e mobilidade no perfil do solo (Hartzler, 2002; Harper e Gilkes, 1994). Oliveira et al. (1999) verificaram maior movimentação do metribuzin quando aplicado em solo úmido em relação ao solo seco, nessas condições a molécula de água pode competir com os herbicidas pelos sítios de sorção, o que facilita a sua lixiviação.

### 3.1.2. Propriedades físico-químicas dos herbicidas

Quanto aos herbicidas, as moléculas com alta solubilidade em água, como por exemplo, como o hexazinone (33000 mg L-1) e tebuthiuron (2500 mg L-1 a 25ºC) necessitam de menor teor de água no solo para a sua disponibilização em solução em relação ao diuron (42 mg L-1), que possui menor solubilidade (Gárcia-Valcárcel e Tadeo, 1999). Dores et al. (2013), comparando a lixiviação de diuron (42 mg L-1) e metolachlor (530 mg L-1), verificaram que o primeiro desceu apenas 20 cm no solo, após 200 mm de chuva, quando comparado a 50 cm do segundo herbicida. O herbicida aminocclopyrachlor também pode ser um exemplo de produto altamente lixiviável, que de acordo com Francisco et al. (2017), foi encontrado nas profundidades de 25-30 cm em experimento de lixiação em colunas de vidro. Isto se deve, principalmente a sua alta solubilidade (3,130 mg L-1 a 20 °C) (PPDB, 2018).

As propriedades Kow e pKa também afetam a disponibilidade de lixiviação das moléculas herbicidas. De modo que quanto menor o Kow maior a solubilidade e o potencial de lixiviação do herbicida no solo, o que pode resultar em menor efeito residual do produto (Christoffoleti et al., 2008). Já para o pKa, Regitano et al. (2001) e Grey et al. (1997) verificaram maior presença de imazaquin (pKa = 2,8) e sulfentrazone (pKa = 6,56) em condições de pH do solo entre 6 e 7, indicando que a forma aniônica e molecular, respectivamente, favorece a lixiviação de herbicidas ácidos fracos e bases fracas e demais processos que necessitam da presença das moléculas em solução.

## 3.2. Metodologias para a verificação da lixiviação de herbicidas

O uso de bioensaio em casa de vegetação, é bastante utilizada para verificar a lixiviação de um herbicida. É uma ferramenta simples, rápida e de baixo custo, além de ser sensível para detectar a eficácia e a fitotoxicidade dos herbicidas (Riddle et al., 2013). Onde estima-se a presença de um herbicida por meio de análise da injúria causada na espécie vegetal (bioindicadora) decorrente da aplicação do produto no solo (Streibig, 1988). Descrito por Inoue et al. (2002) e Mendes et al. (2013), onde colunas de PVC são preparadas, o herbicida é aplicado e cerca de três dias após a aplicação as colunas são cortadas e os bioindicadores são semeados, a fim da avaliação de injúrias. Lisímetros instalados no campo também podem ser utilizados para a estimar a lixiviação de um determinado herbicida (Grundmann et al., 2011). Em complemento a estas duas metodologias a verificação dos herbicidas lixiviados pode ser realizada por técnicas cromatográficas, respeitando os parâmetros de confiabilidade e fazendo uso de padrões analíticos (Meier e Zund, 1993; Araldi et al., 2011).

O uso de herbicidas radiomarcados pode ser uma outra alternativa para estudos de lixiviação, tanto em lisímetros (dose maior, devido a quantidade de solo utilizada no estudo), como em estudos utilizando colunas de vidro em condições de laboratório. Mendes et al. (2017a; 2017b) e Reis et al. (2017) descrevem a metodologia, indicando que é possível quantificar o 14C-herbicida em cada profundidade do solo (até 30 cm) e a velocidade de lixiviação (em horas após a aplicação). Estes experimentos devem ser realizados de acordo com as diretrizes da OECD - 312 “Leaching in soil columns” (OECD, 2002) e também são utilizados nas avaliações de comportamento dos herbicidas para registro no país.

## 3.3. Potencial de lixiviação dos herbicidas

Para a verificação do potencial de lixiviação dos herbicidas, além de experimentos, modelos matemáticos que estimam o risco de contaminação ambiental também são utilizados (Andrade et al., 2011). O mais empregado é o Índice de GUS (*Groundwater Ubiquity Score*) (Gustafson, 1989), calculado a partir das propriedades físico-química e biológica dos herbicidas (*Koc* e tempo de meia vida - *T1/2*) (Inoue et al., 2003). O valor deste índice e as demais informações a respeito de cada herbicida estão dispostas no site Pesticide Properties Data Base, da Universidade de Hertfordshire (PPDB, 2018). Este índice aponta a atrazine (GUS = 3,20) como potencialmente lixiviável, o mesotrione (GUS = 2,39) como de lixiviação intermediária e o 2,4-D como não-lixiviável, por exemplo. Auxiliando na compreensão a respeito do risco de contaminação das águas, de cada herbicida. Outros modelos podem ser citados, como o CDFA (California Department of Food and Agriculture) (Widerson e Kim, 1986) e Cohen et al. (1984), sendo um critério da Environmental Protection Agency (EPA). Ambos baseados também na sorção em função do carbono orgânico do solo (*Koc*) e T1/2. Contudo, os índices podem apresentar distinções de classificação entre si, mas podem ser ferramentas essenciais na correta tomada de decisão a respeito da aplicação ou contaminação ambiental de um herbicida.

# CONSIDERAÇÕES FINAIS

A retenção dos herbicidas é o principal fator que pode determinar os destinos do herbicida ao atingir o solo. Contudo verifica-se a grande quantidade de fatores interferentes neste processo. De modo que não somente as características do solo, bem como não somente as propriedades intrínsecas de cada molécula podem predizer o comportamento de uma molécula no ambiente.

A sorção afeta diretamente os processos de transporte dos herbicidas no ambiente, principalmente a lixiviação, que é um processo importante envolvendo a contaminação dos recursos hídricos. Neste sentido, é importante salientar que a discussão destes temas permite melhor entendimento do comportamento dos herbicidas, da melhor forma de manejo destes produtos, sem que haja perca de eficiência e risco de contaminação ambiental ao serem aplicados no campo.

# REFERÊNCIAS

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.

AHMAD, R. et al. The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides. 1. Relationships with carbon chemistry as determined by 13C CPMAS NMR spectroscopy. **Environmental Science & Technology,** v. 35, n. 5, p. 878-884, 2001.

ALISTER, C.; ARAYA, M.; KOGAN, M. Effects of physicochemical soil properties of five agricultural soils on herbicide soil adsorption and leaching. **Ciencia e Investigación Agraria,** v. 38, n. 2, p. 243-251, 2011.

ANDRADE, A. S.; REIS, M. R.; DRUMOND, L. C. D.; CAIXETA, S. P.; RONCHI, C. P. Potencial de lixiviação de herbicidas em solos agrícolas na região do Alto Paranaíba (MG). **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente,** v.21, p.95-102, 2011.

ARALDI, R.; VELINI, E. D.; GIROTTO, M.; CARBONARI, C. A.; SAMPAIO, T. F.; TRINDADE, M. L. B. Relação entre o consumo de água e a absorção de herbicidas em plantas daninhas e cana-de-açúcar. **Planta Daninha,** v. 29(spe), p. 1045-1051, 2011.

ARMAS, E. D. et al. Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do Rio Corumbataí e principais afluentes. **Química Nova,** v.30, n.5, p.1119-1127, 2007.

AZCARATE, M. P.; MONTOYA, J. C.; KOSKINEN, W. C. Sorption, desorption and leaching potential of sulfonylurea herbicides in Argentinean soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B,** v. 50, n. 4, p. 229-237, 2015.

BACK, A. J.; DESCHAMPS, F. C.; SANTOS, M. G. S. Ocorrência de agrotóxicos em águas usadas com irrigação de arroz no sul de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais,** v.39, p.47-58, 2016.

BAILEY, G. W.; WHITE, J. L. Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity**. Agriculture and Food Chemistry,** v. 12, n. 4, p. 334-332, 1964.

BONFLEUR, E. J. et al. Organomineral interactions and herbicide sorption in Brazilian tropical and subtropical Oxisols under no-tillage. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v. 64, n. 20, p. 3925-3934, 2015.

CERDEIRA, A. L. et al. Leaching and half-life of the herbicide tebuthiuron on a recharge area of Guarany aquifer in sugarcane fields in Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B,** v.42, n.6, p.635-639, 2007.

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

CHEFETZ, B. et al. Pyrene sorption by natural organic matter. **Environmental science & technology,** v. 34, n. 14, p. 2925-2930, 2000.

CHEFETZ, B. et al. Sorption-desorption behavior of triazine and phenylurea herbicides in Kishon river sediments. **Water Research,** v. 38, p. 4383-4394, 2004.

CHRISTOFFOLETI, P. J.; OVEJERO, R. F. L.; DAMIN, V.; CARVALHO, S. J. P.; NICOLAI, M. **Comportamento dos Herbicidas Aplicados ao Solo na Cultura da Cana-de-Açúcar.** 1ª ed. Piracicaba, SP, Basf. 2008. 85 p.

COHEN, S. Z.; CREEGER, S. M.; CARSEL, R. F.; ENFIELD, C. G. Potential Pesticide Contamination of Groundwater from Agricultural Uses. In: KRUGER, R. F.; SEIBER, J. N. **Treatment and Disposal of Pesticide Wastes.** Washington, DC, USA, American Chemistry Society, p. 297-325, 1984.

COSTA, C. N. et al. Contaminantes e Poluentes do Solo e do Ambiente. In: MEURER, E.J. **Fundamentos de Química do Solo.** 2. ed. Porto Alegre: Gênesis, p. 207-237, 2004.

COX, L. et al. Effect of organic amendments on herbicide sorption as related to the nature of the dissolved organic matter. **Environmental Science & Technology,** v. 34, n. 21, p. 4600-605, 2000.

DORADO, J. et al. Sorption− desorption of alachlor and linuron in a semiarid soil as influenced by organic matter properties after 16 years of periodic inputs. **Journal of agricultural and food chemistry,** v. 53, n. 13, p. 5359-5365, 2005.

DORES, E. F. G. C.; SOUZA, L.; VILLA, R. D.; PINTO, A. A. Assessment of metolachlor and diuron leaching in a tropical soil using undisturbed soil columns under laboratory conditions. **Journal of Environmental Science and Health, Part B,** v. 48, n. 2, p. 114-121, 2013.

FRANCISCO, JEANE G.; MENDES, KASSIO F.; PIMPINATO, RODRIGO F.; TORNISIELO, VALDEMAR L.; GUIMARÃES, ANA C. D. Aminocyclopyrachlor sorption-desorption and leaching from three Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health. Part B. Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes,** v. 1, p. 1-6, 2017.

FREITAS, M. A. M. et al. Sorção do sulfentrazone em diferentes tipos de solo determinada por bioensaios. **Planta Daninha,** v. 32, n. 2, p. 385-392, 2014.

GÁRCIA-VALCÁRCEL, A. L.; TADEO, J. L. Influence of soil moisture on sorption and degradation of hexazinone and simazine in soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** v. 47, n. 9, p. 3895-3900, 1999.

GEBLER, L.; SPADOTTO, C. A. Comportamento ambiental de herbicidas. In: ROMAN, E. S. (Ed) **Manual de manejo e controle de plantas daninhas.** Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, p. 57-87, 2004.

GREEN, R. E.; KARICKHOFF, S. W. Sorption estimates for modeling. In: CHENG, H. H. (Ed.). **Pesticides in the soil environment: processes, impacts and modeling.** Madison: Soil Science Society of America, 1990. p.79-101.

GREY, T. L.; WALKER, R. H.; HANCOCK, H. G. Sulfentrazone adsorption and mobility as affected by soil and pH. **Weed Science,** v. 45, n. 5, p. 733-738, 1997.

GROVER, R. Adsorption and desorption of urea herbicides on soils. **Canadian Journal of Soil Science,** v. 55, n. 2, p. 127-135, 1975.

GRUNDMANN, S.; DOERFLER, U.; MUNCH, J. C.; RUTH, B.; SCHROLL, R. Impact of soil water regime on degradation and plant uptake behaviour of the herbicide isoproturon in different soil types. **Chemosphere,** v.82, n.10, p.1461–1467, 2011.

GUO, Y. et al. Adsorption of mal- achite green and iodine on rice husk-based porous carbon. **Materials Chemistry and Physics,** v. 82, p. 107-115, 2003.

GUSTAFSON, D. I. Groudwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachibility. **Environmental Toxicology and Chemistry,** v. 8, n. 4, p. 339-357, 1989.

HARPER, R. J.; GILKES, R. J. Soil attributes related to water repellency and the utility of soil survey for predicting its occurrence. **Australian Journal of Soil Research,** v. 32, n. 5, p. 1109-1124, 1994.

HARTZLER, B. **Absorption of Soil Applied Herbicides.** Paper by Department of Agronomy, Iowa State University on March 1, 2002.

INOUE, M. H. et al. Calagem e potencial de lixiviação de imazaquin em colunas de solo. **Planta Daninha,** v. 20, n. 1, p. 125-132, 2002.

INOUE, M. H. et al. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no Estado do Paraná. **Planta Daninha,** 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, 2008.

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

KAH, M.; BROWN, C. D. Adsorption of ionisable pesticides in soil. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology,** 188, 149–217, 2006.

KHORRAM, M. S. et al. Biochar: a review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications. **Journal of environmental sciences,** v. 44, p. 269-279, 2016.

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

KRAEMER, A. F.; MARCHESAN, E.; AVILA, L. A.; MACHADO, S. L. O.; GROHS, M. Destino ambiental dos herbicidas do grupo das imidazolinonas- revisão. **Planta Daninha,** v.27, n.3, p.629-639, 2009.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J. B. Comportamento de pesticidas em solos: fundamentos. **Tópicos em ciência do solo,** v. 3, p. 291-334, 2003.

LEVANON, D. et al. Mobility of organochemicals through soil from two tillage systems. **Journal of Environment Quality,** v. 22, p. 155-161, 1993.

LÓPEZ-PIÑEIRO, A. et al. Sorption, leaching and persistence of metribuzin in Mediterranean soils amended with olive mill waste of different degrees of organic matter maturity. **Journal of Environmental Management,** v. 122, p. 76-84, 2013.

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.

MEIER, P. C.; ZUND, R. E. **Statistical Methods in Analytical Chemistry.** New York, John Wiley & Sons, 1993. 105 p.

MENDES, K. F. et al. A proposal to standardize herbicide sorption coefficients in Brazilian tropical soils compared to temperate soils. **Journal of Food, Agriculture & Environment,** v. 12, n. 3/4, p. 424-433, 2014.

MENDES, K. F.; GOULART, B. F.; POSSAMAI, A. C. S.; INOUE, M. H.; DE MATOS, A. K. A.; TSCHOPE, M. C. Lixiviação do hexazinone e da mistura hexazinone+ diuron em colunas de solos com texturas distintas. **Revista Agro@ mbiente On-line,** v. 7, n. 2, p. 218-224, 2013.

MENDES, K. F.; MARTINS, B. A. B.; REIS, F. C.; DIAS, A. C. R.; TORNISIELO, V. L. Methodologies to study the behavior of herbicides on plants and the soil using radioisotopes. **Planta Daninha,** v. 35, p. 1-21, 2017a.

MENDES, K. F.; REIS, M. R.; INOUE, M. H.; PIMPINATO, R. F.; TORNISIELO, V.L. Sorption and desorption of mesotrione alone and mixed with S-metolachlor+ terbuthylazine in Brazilian soils. **Geoderma,** v. 280, p. 22-28, 2016.

MENDES, K. F.; REIS, M. R.; SPOKAS, K. A.; TORNISIELO, V. L. Assessment of Mesotrione Leaching Applied Alone and Mixed in Seven Tropical Soils Columns under Laboratory Conditions. **Agriculture,** v. 8, n. 1, p. 1, 2017b.

MITCHELL, P. J.; SIMPSON, M. J. High affinity sorption domains in soil are blocked by polar soil organic matter components. **Environmental science & technology,** v. 47, n. 1, p. 412-419, 2013.

MONQUERO, P. A. et al. Mobilidade e persistência de herbicidas aplicados em pré-emergência em diferentes solos. **Planta Daninha,** v. 26, n. 1, p. 411-417, 2008.

OLIVEIRA JR. et al. Spatial variability of imazethapyr sorption in soil. **Weed Science,** v. 47, p. 243-248, 1999.

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

OLIVEIRA, M. F. et al. Efeito da palha e da mistura atrazine e metolachlor no controle de plantas daninhas na cultura do milho, em sistema de plantio direto**. Pesquisa Agropecuária Brasileira,** v. 36, n. 1, p. 37-41, 2001.

OLIVEIRA, M. F. et al. Imazaquin sorption in surface and subsurface soil samples. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira,** v. 41, n. 3, p. 461-468, 2006.

OLIVEIRA, M. F.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos herbicidas no ambiente. In: OLIVEIRA JR, R. S.; CONSTANTIN, J.; INOUE, M. H. **Biologia e manejo de plantas daninhas.** Curitiba: Omnipax, p. 263-304, 2011.

Organisation for Economic Co-Operation and Development – OECD. **Adsorption** – **desorption using a batch equilibrium method.** Paris: 2000. 44p. (OECD, 106).

Organisation for Economic Co-Operation and Development – OECD. **Guideline for the Testing of Chemicals - Leaching in Soil Columns.** Paris: 2002b. 15p. (Revised Proposal for a New Guideline, 312).

PASSOS, A. B. R. J. et al. Sorption and desorption of sulfentrazone in Brazilian soils. **Journal of Environmental Science and Health, Part B,** v. 48, n. 8, p. 646-650, 2013.

PLIMMER, J. R. Dissipation of pesticides in the environment. In: SCHNOOR, J. L. **Fate of pesticides & chemicals in the environment.** New York: John Wiley & Sons, 1992. p. 79-90.

POSSAMAI, A. C. S. et al. Leaching potential and residual effect of amicarbazone in soils of contrasting texture. **Semina: Ciências Agrárias,** p. 2203-2210, 2013.

PPDB - Pesticide Properties Database. **Footprint: creating tools for pesticide risk assessment and management in Europe.** Developed by the Agriculture & Environment Research Unit (AERU), University of Hertfordshire, funded by UK national sources and the EU-funded FOOTPRINT project (FP6-SSP-022704). Disponível em: http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm. Acesso em: 20 de maio de 2018.

PRATA, F. et al. Glyphosate sorption and desorption in soils with different phosphorous levels. **Scientia Agricola,** v. 60, n. 1, p. 175-180, 2003.

PRATA, F., LAVORENTI, A. Comportamento de herbicidas no solo: influência da matéria orgânica. **Revista Biociências,** v. 6, n. 2, p. 17-22, 2000.

PRIMEL, E. G. et al. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo de arroz irrigado na região central do Estado do Rio Grande do Sul. Brasil: Predição teórica e monitoramento. **Química Nova,** v.28, n.4, p.605-609, 2005.

QUEIROZ, S. D. N. et al. Comportamento do herbicida hexazinone em área de recarga do Aqüífero Guarani cultivada com cana-de-açúcar. **Química Nova,** v.32, n.2, p.378-381, 2009.

RAEDER, A. J.; LYON, D. J.; HARSH, J.; BURKE, I. C. How soil pH affects the activity and persistence of herbicides. **Washington State University Extension,** p. 1-8, 2015.

RAIJ, B. Mecanismos de interação entre solos e nutrientes. In: RAIJ, B. (Ed). **Avaliação da fertilidade do solo.** Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato, 1981. p. 17-31.

REGITANO, J. B. et al. Imazaquin mobility in tropical soils in relation to soil moisture and rainfall timing. **Weed Research,** v.42, p.271- 279, 2002.

REGITANO, J. B. et al. Transformation pathways of 14C- chlorothalonil in tropical soils. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology,** v. 40, n. 1, p. 295-302, 2001.

REIS, F. C. TORNISIELO, V. L.; PIMPINATO, R. F.; MARTINS, B. A.; VICTÓRIA FILHO, R. 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.

RIDDLE, R. N.; O’SULLIVAN, J.; SWANTON, C. J.; VAN ACKER, R. C. Field and greenhouse bioassays to determine mesotrione residues in soil. **Weed Technology,** v. 27, n. 3, p. 565-572, 2013.

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

ROSSI, C. V. S. et al. Mobilidade do sulfentrazone em Latossolo Vermelho e em Chernossolo. **Planta Daninha,** v. 23, n. 3, p. 701-710, 2005.

SANTOS, E. A.; CORREIA, N. M.; BOTELHO, R. G. Resíduos de herbicidas em corpos hídricos - Uma revisão. **Revista Brasileira de Herbicidas,** v.12, n.2, p.188-201, 2013.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental Organic Chemistry.** 2nd. Ed. New York: Wiley, 1993. 1315 p.

SILVA, A. A. et al. Comportamento de herbicidas no solo. In: MONQUERO, P. A. **Aspectos da biologia e manejo das plantas daninhas.** São Carlos: RiMa Editora, p.167-216, 2014.

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.

TATARKOVÁ, V.; HILLER, E.; VACULÍK, M. Impact of wheat straw biochar addition to soil on the sorption, leaching, dissipation of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid and the growth of sunflower (*Helianthus annuus* L.). **Ecotoxicology and environmental safety,** v. 92, p. 215-221, 2013.

TEJADA, M., BENÍTEZ, C. Flazasulfuron behavior in a soil amended with different organic wastes. **Applied Soil Ecology,** v. 117-118, p. 81-7, 2017.

TORRES, N. H.; FERREIRA, L. F. R.; AMÉRICO, J. H. P. Análise de resíduos de agrotóxicos em água subterrânea proveniente do Aquífero Guarani. **Bioenergia em Revista: Diálogos,** v.5, n.2, p.36-49, 2015.

VERDADE, F. D. C. Influência da matéria orgânica na capacidade de troca de cátions do solo. **Bragantia,** v. 15, n. 4, p. 35-42, 1956.

VIVIAN, R. et al. Persistência e lixiviação de ametryne e trifloxysulfuron-sodium em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Planta Daninha,** v. 25, n. 1, p. 111- 124, 2007.

WESTRA, E. P. et al. Dissipation and leaching of pyroxasulfone and S-metolachlor. **Weed Technology,** v.28, n.1, p.72-81. 2014.

WIDERSON, M. R.; KIM, K. D. **The Pesticide Contamination Prevention Act: Setting Specific Numerical Values.** Sacramento, USA, California Department of Food and Agriculture, Environmental Monitoring and Pest Management, 1986. 287 p.