

Comportamento dos Herbicidas no Ambiente

Maurílio Fernandes de Oliveira e Alexandre Magno Brighenti

1. Introdução

Nos últimos anos, o crescimento da população mundial tem forçado o aumento da produção de alimentos, por meio da abertura de novas fronteiras agrícolas e da intensificação do uso do solo, com a adoção de tecnologias como a utilização de fertilizantes, variedades melhoradas, plantios adensados, agroquímicos e, recentemente, a introdução de plantas transgênicas, dentre outras.

Um pacote tecnológico para a obtenção de elevadas produtividades das culturas necessita conter um componente de manejo adequado de plantas daninhas, o qual é realizado basicamente com a utilização de herbicidas, especialmente em grandes áreas. Isto se deve à incorporação de mais áreas para o cultivo e à escassez e alto custo da mão-de-obra no meio rural.

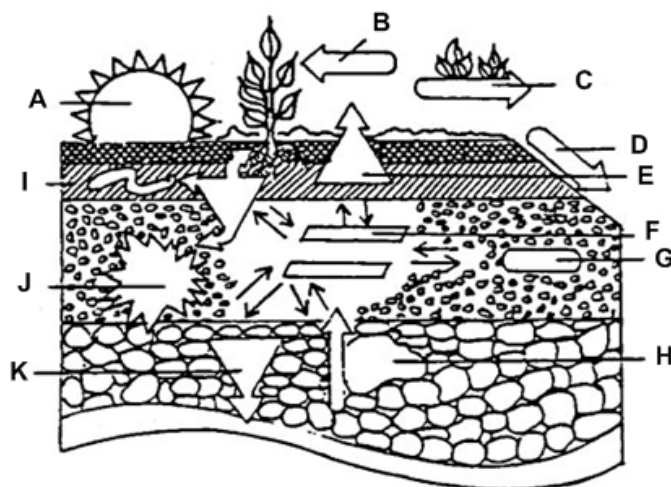
O solo é o destino final dos produtos químicos usados na agricultura, sejam eles aplicados diretamente no solo ou na parte aérea das plantas. Ao entrarem em contato com o solo, os herbicidas estão sujeitos a processos físico-químicos que regulam seu destino no ambiente. Exemplos destes processos são a retenção, a lixiviação, a volatilização, a fotodegradação, a decomposição química e microbiológica, o escoamento superficial e a absorção pelas plantas (Bailey & White, 1970) (Figura 1).

O complexo fenômeno de retenção, por meio dos processos de adsorção e dessorção, influencia direta ou indiretamente a magnitude dos efeitos dos outros fatores. A complexidade dos processos de retenção deve-se primariamente à heterogeneidade físico-química dos solos e suas interrelações com os sistemas biológicos, atmosféricos e aquáticos. Portanto, um requisito básico para entender os processos de retenção é conhecer a composição do solo.

Além da retenção, fatores bióticos e abióticos também podem interferir na atividade dos herbicidas sobre as plantas. O conhecimento destes fatores, assim como das características físico-químicas das moléculas, como solubilidade em água, pressão de vapor, coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), constante de equilíbrio de ionização do ácido (pK_a) ou da base (pK_b) e da lei de Henry (H) e meia-vida ($t_{1/2}$), poderá direcionar as

ações dos técnicos e produtores no sentido de evitar que fatores ambientais reduzam a eficiência dos produtos.

Nos tópicos que se seguem, serão abordados alguns fatores edafoclimáticos, buscando caracterizar aspectos do solo que possam afetar a retenção dos herbicidas. Algumas propriedades físico-químicas das moléculas também serão discutidas, visando conhecer as características dos herbicidas que possam interferir na sua eficiência e no seu comportamento no ambiente. Após estas considerações iniciais, serão discutidas as interações entre os fatores edafoclimáticos e os herbicidas e os possíveis efeitos destes nas plantas.



- | | |
|-------------------------------|------------------------------|
| A: Fotodegradação | G: Degradação microbiológica |
| B: Decomposição pelas plantas | H: Fluxo capilar |
| C: Remoção pelas plantas | I: Absorção |
| D: "Runoff" | J: Degradação química |
| E: Volatilização | K: Lixiviação |
| F: Adsorção | |

Figura 1. Destino dos pesticidas aplicados na agricultura. Fonte: adaptado de [Appleby & Dawson \(1994\)](#).

2. Fatores Ambientais

O sistema solo é composto pelas fases sólida, líquida e gasosa. Os principais componentes do solo são: água, ar, materiais minerais e orgânico. A proporção relativa destes componentes afeta o comportamento do solo ([Brady](#)

& Weil, 1996), em vista das complexas variações temporais e espaciais nas proporções destes componentes no solo. As proporções aproximadas dos componentes sólido, líquido e gasoso, num solo de textura franca, são de 45% de material mineral, 5% de matéria orgânica, 25% do volume total constituído de água e 25% de ar.

No território brasileiro e em grande parte na América Latina, são predominantes os solos altamente intemperizados, como, por exemplo, os Latossolos e os Argissolos. Eles ocupam extensas áreas cultivadas e são, ainda, importantes como reservas naturais, com um papel proeminente na resolução dos problemas relacionados à produção de alimentos e à proteção ao meio ambiente. Pela sua formação e por influência de sua mineralogia, os solos altamente intemperizados e com carga variável apresentam propriedades agronomicamente desejáveis, como boa profundidade, estrutura estável, boa porosidade e alta permeabilidade. Por outro lado, eles também apresentam propriedades de alguma forma indesejáveis, como alta toxidez de Al, baixa reserva de nutrientes, baixa capacidade de troca catiônica, alta capacidade de adsorção aniônica (especificamente fosfato) e alto valor de pH_{PCZ} (pH no valor de Ponto de Carga Zero). A maioria destas propriedades está ligada direta ou indiretamente ao desenvolvimento e ao balanço de cargas elétricas na superfície das partículas que compõem seus sistemas coloidais (Fontes et al., 2001).

A fase sólida do solo é constituída pela matéria mineral e pela matéria orgânica. A fração mineral, por sua vez, é constituída de partículas de diferentes dimensões, originadas da intemperização dos materiais de origem. A parte orgânica é formada de restos de plantas e de animais em decomposição ou já decompostos. As frações orgânicas são submetidas a um contínuo processo de renovação, sendo, em geral, reduzidas após a introdução dos sistemas agrícolas.

A fase líquida do solo é composta pela mistura de água, sais minerais e moléculas de baixo peso molecular, como aminoácidos, peptídios, açúcares e substâncias húmicas nela dissolvidas. A esta mistura dá-se o nome de solução do solo. É na solução do solo que também se encontram as moléculas dos herbicidas, as quais estão sujeitas a inúmeras reações, segundo as propriedades da solução, como potencial hidrogeniônico (pH), força iônica e potencial redox (Eh). Portanto, se as moléculas possuem propriedades físico-químicas que possam ser alteradas pelo meio (solução do solo), como, por exemplo, grupos ionizáveis, suas atividades sobre as plantas e seu destino no ambiente estarão na dependência das propriedades das soluções dos solos.

A matéria mineral inclui fragmentos de rocha, minerais primários e minerais secundários, todos em formas e dimensões extremamente variáveis. O exame destes componentes dos solos mostra a ampla variação no tamanho e na composição química das partículas (Tabela 1).

Tabela 1. Tamanho e área superficial de partículas do solo. Fonte: adaptado de EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (1989).

Tipo de Partícula	Diâmetro (mm)	Número (g)	Área Superficial (cm ² g ⁻¹)
Cascalho	> 2,0	90	11
Areia grossa	2 – 0,2	3.200	34
Areia fina	0,2 – 0,05	384.000	159
Silte	0,05 – 0,002	5.780.000	454
Argila	< 0,002	9 x 10 ¹⁰	8 x 10 ⁶

A fração cascalho, também chamada de fragmentos de rocha, é constituída de pedaços grosseiros de material de origem, que aparecem como remanescentes da intemperização da rocha maciça, na formação do solo. Nas frações grossa e intermediária (areia e silte) do solo, os minerais individuais que aparecem provêm diretamente da rocha de origem, mantendo-se inalterados em sua composição, como, por exemplo: quartzo, feldspatos, micas, piroxênios e anfibólitos. Os componentes da fração argila dos solos são, na sua quase totalidade, minerais secundários, formados a temperaturas-ambiente, pela desintegração e alteração dos minerais primários por meio do intemperismo. Nos solos das regiões tropicais, os minerais secundários componentes da fração argila mais frequentes são os de argila silicatados e os oxidróxidos de ferro e alumínio, genericamente e, daqui por diante, chamados de “óxidos de Fe e Al”.

Os minerais de argila silicatados, também conhecidos como “minerais de argila”, são essencialmente silicatos de alumínio hidratados com Mg ou Fe, substituindo total ou parcialmente o Al, e podem apresentar elementos alcalinos ou alcalino-ferrosos na sua constituição. Os óxidos de Fe e Al são produto da insolubilização destes elementos e se apresentam como oxidróxidos, principalmente na forma cristalina.

Os principais minerais da fração argila são os silicatados, que apresentam o elemento silício (Si) na sua composição e pertencem ao grupo da caulinita: são os minerais chamados de 1:1. Caulinita é o principal e virtualmente o único mineral silicatado em quantidades expressivas (Fontes et al., 2001). A área superficial efetiva para trocas deste mineral fica restrita às suas faces exteriores. Os principais minerais secundários tipo 1:1 são a caulinita e a halosita.

A formação de cargas nos minerais 1:1 ocorre devido à substituição isomórfica ou a cargas dependentes de pH, que se desenvolvem nas bordas quebradas dos minerais, podendo ser negativas ou positivas. Na Tabela 2, são apresentados dados referentes à capacidade de troca e superfície específica dos principais constituintes dos solos com capacidade de adsorção.

Analisando a Tabela 2, verifica-se que a caulinita apresenta baixa superfície específica e capacidade de troca catiônica (CTC), sendo considerada, portanto, argila de baixa atividade.

De ocorrência mais comum em condições temperadas e, portanto, assumindo papel principal na geração de cargas nos solos destas regiões, os minerais do tipo 2:1 são formados por uma lâmina octaédrica intercalada em duas camadas tetraédricas. Nesses minerais, ligações iônicas dentro da estrutura mantêm as três lâminas juntas. Os principais grupos dos minerais secundários 2:1 são: esmectita (montmorilonita, beidelita, montronita, hectorita e saponita) e vermiculita.

Tabela 2. Algumas propriedades de constituintes do solo com capacidade de adsorção. Fonte: Bailey & White (1970).

Constituintes do Solo	Capacidade de troca de cátions ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)	Superfície específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
Matéria Orgânica	200 – 400	500 – 800
Vermiculita	100 – 150	600 – 800
Montmorilonita	80 – 150	600 – 800
Ilita	10 – 40	65 – 100
Clorita	10 – 40	25 – 40
Caulinita	3 – 15	7 – 30
Óxidos e Hidróxidos	2 – 6	100 – 800

A união das unidades 2:1 pode ser feita por forças de van der Waals, caso não haja substituição isomórfica. Se houver substituição isomórfica, as forças eletrostáticas entre o cátion, entre as camadas e a superfície de cada unidade mantêm as unidades 2:1 juntas. As unidades 2:1 são expansíveis, pois não apresentam as pontes de hidrogênio entre elas.

A formação de cargas nos minerais 2:1 se dá pela substituição isomórfica nas camadas tetraédricas ou octaédricas. É importante lembrar que também existem cargas dependentes de pH, mas estas estão presentes em menores proporções, quando comparadas às cargas provenientes da substituição, que geralmente não são mencionadas.

A montmorilonita, principal esmectita, tem suas cargas desenvolvidas a partir da substituição isomórfica, principalmente na lâmina octaédrica. Apresenta fraca atração dos cátions entre as camadas expansíveis e permite que a água, herbicidas e outras substâncias penetrem entre os planos basais e provoquem grande expansão do material. Em função da sua alta expansão, esse mineral apresenta alta superfície específica, a maioria devido a superfícies internas. A CTC deve-se praticamente a substituições isomórficas, sendo considerada argila de alta atividade.

A vermiculita é caracterizada pela considerável substituição do Si pelo Al na camada tetraédrica. Isto é a causa do abundante saldo de carga ne-

gativa que se acha associada a esse mineral. Moléculas de água, assim como íons de Mg, são fortemente adsorvidos entre as unidades cristalográficas. Entretanto, agem mais como pontes, mais mantendo juntas as unidades do que separando-as. Portanto, o grau de expansão é consideravelmente menor. A vermiculita também é argila de alta atividade, com CTC maior que da montmorilonita, devido a maior densidade de cargas. Apresenta superfície específica semelhante à da montmorilonita.

A caulinita apresenta ligação das unidades por pontes hidrogeniônicas, o que limita ao mineral a possibilidade de expandir-se e expor suas superfícies internas. Com isto, o mineral tem capacidade de reagir e apresentar cargas apenas nas faces externas e nas bordas quebradas (Fontes et al., 2001). Trabalhos citados por esses autores descrevem que 50% ou mais das cargas negativas da caulinita podem ser consequência de deprotonação de oxigênio e hidroxilas terminais a altos valores de pH ($\text{pH} \approx 7,0$). Se não existe substituição isomórfica de cátions vizinhos para criar déficit de carga positiva, a cavidade siloxana funciona como um fraco doador de elétrons, que atrai somente moléculas dipolares neutras, como, por exemplo, a água. Por outro lado, se existe substituição isomórfica e excesso de carga negativa, torna-se possível a formação de complexos tanto com cátions trocáveis quanto com moléculas dipolares, principalmente se a substituição ocorre na camada tetraedral.

Os óxidos de ferro e alumínio, característicos de regiões muito intemperizadas, como as tropicais, são importantes na fração argila dos solos brasileiros, apresentando influência significativa nas propriedades destes solos. Os principais óxidos de ferro são a hematita (não hidratado) e a goethita (hidratado). A gibbsita é o principal óxido de alumínio.

Os óxidos de Fe e Al apresentam cargas positivas ou negativas, de acordo com o pH (carga dependente de pH). O mecanismo de formação de cargas na superfície dos óxidos de Fe e Al pode ser visto como uma protonação ou deprotonação dos grupamentos situados na parte mais superficial das partículas. Assim, a natureza e a densidade de cargas, medidas pelo excesso ou déficit de prótons na superfície do colóide, se modificam com o pH. Existe um valor de pH em que a quantidade de prótons adsorvidos gerando carga positiva é igual ao número de oxidrilas gerando cargas negativas, resultando em carga líquida superficial igual a zero. Esse valor de pH recebe a denominação de Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}), sendo específico para cada tipo de óxido de Fe e Al (Fontes et al., 2001). Por outro lado, alguns autores (Alves & Lavorenti, 2005; Silva et al., 1996) descrevem o Ponto de Efeito Salino Nulo (PESN), que representa um valor de pH em que a concentração salina da solução, numa suspensão solo:solução, não tem efeito na carga da superfície das partículas do solo.

O material orgânico do solo, normalmente estimado por meio do teor de carbono orgânico (CO), inclui raízes de plantas, resíduos de animais e

plantas e biomassa microbiana, fresca e em diferentes estádios de decomposição. A composição química da matéria orgânica do solo é bastante complexa, compreendendo 5 a 50% de carboidratos, 10 a 30% de lignina, 10 a 20% de proteínas e peptídeos e cerca de 5% de fração solúvel em álcool ou éter (gorduras, óleos, graxas e pigmentos) (Santos & Camargo, 1999). A matéria orgânica restante é estruturalmente complexa e de proporções variáveis, sendo denominada genericamente de húmus. Verifica-se, assim, uma variação quantitativa e qualitativa entre o material orgânico de origem e a matéria orgânica do solo. O material humificado (húmus) é o produto mais estável das transformações do carbono no solo, sendo o componente ativo da matéria orgânica constituído da mistura de compostos polifenólicos (fenol é um anel benzeno com grupo -OH no carbono 1). Em pontos do anel benzeno, podem estar ligados grupos - COOH, - OCH₃, - CHO, - OH, bem como alguns grupos aminas e amidas. São nesses grupamentos que ocorre a maioria das reações de troca nos solos (Figura 2).

As vantagens inerentes à presença da matéria orgânica no solo são muitas. A matéria orgânica tem um efeito direto e indireto na disponibilidade de nutrientes para o crescimento das plantas. Em solos ricos em matéria orgânica, devido à maior densidade populacional de microrganismos, há maior mineralização de nutrientes, especialmente N, P e S. A presença de substratos orgânicos oxidáveis pode propiciar as condições para a fixação biológica do nitrogênio. A presença de matéria orgânica aumenta a capacidade tampicante e a CTC do solo. Devido à baixa CTC dos minerais de argila dos solos tropicais, a matéria orgânica, mesmo quando presente em pequenas proporções, apresenta grande efeito sobre as propriedades físico-químicas do solo. Segundo Santos & Camargo (1999), em solos tropicais e subtropicais, a CTC da matéria orgânica pode representar um grande percentual da CTC total do solo. Além disto, a matéria orgânica afeta a complexação de elementos tóxicos e micronutrientes, fundamentais em solos tropicais, na sua maioria altamente intemperizados e ácidos. A principal característica física do solo afetado pela matéria orgânica é a agregação. A partir do seu efeito sobre a agregação do solo, indiretamente são afetadas as demais características físicas do solo, como a densidade, a porosidade, a aeração, a capacidade de retenção e a infiltração de água, entre outras, que são fundamentais à capacidade produtiva do solo.

As substâncias húmicas são macromoléculas de caráter complexo, devido a sua heterogeneidade e propriedades dependente de diferentes fatores, como: material de origem, aspectos climáticos (umidade e temperatura), microrganismos presentes no solo.

O húmus é material muito amorfo, que assemelha-se à lignina (complexo de polímeros aromáticos), apresentando alta superfície específica e alta carga negativa dependente de pH (Tabela 2). Apresenta-se carregado com grupos funcionais expostos a interações hidrofílicas e também com estruturas do tipo anel aromático, que favorecem interações hidrofóbicas.

Estudos recentes com a estrutura tridimensional dos ácidos húmicos têm demonstrado a existência de espaços vazios de diferentes tamanhos, onde poderiam alojar-se outros compostos orgânicos, hidrofílicos ou hidrofóbicos, como carboidratos e materiais proteináceos, lipídios, herbicidas e outros poluentes. Nesses espaços, ainda poderiam estar presentes elementos inorgânicos, como argilas e óxidos (Santos & Camargo, 1999). Os trabalhos de Martin-Neto, discutidos por Lavorenti et al. (2003), descrevem as mudanças conformacionais das substâncias húmicas com a alteração do pH. Para esses autores, em menores valores de pH, as substâncias húmicas apresentam-se mais globulares, o que favorece a criação de sítios hidrofóbicos e, com isto, pode aumentar sua interação com o herbicida. Devido a sua natureza, entende-se porque são encontrados altos níveis de correlação entre os teores de matéria orgânica nos solos e a adsorção de moléculas orgânicas (ex., herbicidas, especialmente os não-iônicos). Desta forma, o teor de matéria orgânica apresenta-se como o primeiro fator a ser considerado quando objetiva-se estudar a adsorção de herbicidas no solo (Don Wauchope et al., 2002).

Há grande variação entre os diversos tipos de solos com relação aos teores de matéria orgânica. Normalmente, os solos brasileiros apresentam teor de matéria orgânica na faixa de 1 a 4 %, sendo caracterizados como solos minerais. Apesar do teor aparentemente pequeno, a matéria orgânica apresenta grande influência nas propriedades físico-químicas dos solos, devido aos minerais de argila predominantes nos solos tropicais serem de baixa atividade. Os solos localizados nas baixadas ou várzeas podem apresentar altos teores de matéria orgânica, muitas vezes superiores a 20%, sendo identificados como orgânicos.

No meio aquoso, as argilas, juntamente com a matéria orgânica, tendem a formar soluções coloidais, cujas principais propriedades são grande superfície específica com alta atividade química, grande capacidade de retenção e trocas iônicas, interferência nos sistemas catalíticos, principalmente enzimáticos, acelerando ou diminuindo a velocidade de reações.

As partículas minerais e orgânicas unem-se entre si, formando os agregados e torrões. Dependendo da maneira como eles são arranjados espacialmente, o solo adquire uma determinada estrutura. Um solo é considerado bem estruturado quando consegue reter água suficiente para prevenir deficiência de umidade na região em torno do sistema radicular das plantas durante períodos secos e, por outro lado, permitir um escoamento suficiente para prevenir alagamento durante períodos de chuva. Além disto, a estrutura do solo guarda estreita relação com a sua porosidade, a qual deve permitir uma troca gasosa com a atmosfera e reduzir as chances de desenvolvimento de sítios anaeróbios.

A grande extensão territorial do Brasil é caracterizada pela presença de solos de diferentes classes, que apresentam variações em suas propriedades físicas e químicas. Em geral, os solos com B latossólico ou Latossolos são

mais profundos e porosos, apresentam maior resistência à erosão, maior lixiviação, menor fertilidade e menor atividade da fração argila do que os solos com B incipiente (Litossolos e Aluviais). Os solos com B textural (Podzólicos e Nitossolo Vermelho) apresentam características intermediárias entre os grupos citados acima (Resende, 1990). Propriedades físicas e químicas dos solos, no campo, estão sujeitas tanto à variação espacial quanto temporal, o que torna os estudos com solos específicos para o local e a época em que são conduzidos.

Além da variação entre solos, as propriedades físicas, químicas e biológicas no mesmo solo podem se alterar com a profundidade. Estas mudanças ao longo do perfil caracterizam alterações na estrutura do solo, na sua capacidade de retenção de umidade e na atividade microbiológica, entre outras. A variação das propriedades do solo com a profundidade afeta a retenção e a degradação dos herbicidas, que, junto com o movimento da água no perfil, determinam o potencial de contaminação de águas subterrâneas.

Oliveira (1998), estudando a retenção dos herbicidas imazaquin e flazasulfuron no perfil de um Latossolo Vermelho-Escuro, textura argila, até 1,20 m, verificou aumento da adsorção com a profundidade para o imazaquin e redução da adsorção do flazasulfuron. Por outro lado, a taxa de degradação do chlorsulfuron e do metsulfuron-metil reduziu-se com a profundidade do solo (Walker, 1987). Segundo este autor, as camadas de solos mais profundas apresentam menor atividade biológica e maiores valores de pH que as camadas superficiais.

3. Propriedades Físico-Químicas dos Herbicidas

Atualmente, a grande maioria dos herbicidas utilizados são moléculas orgânicas obtidas por rotas sintéticas, portanto, não são encontradas na natureza.

Recentemente, pesquisas com novas estratégias de descoberta de herbicidas buscam produtos seletivos com maior eficiência e menor risco de danos ao ambiente. Estas incluem a utilização de produtos naturais obtidos de plantas e microrganismos, como por exemplo, os pequenos peptídeos.

Ao descobrirem moléculas, artificiais ou naturais, com atividade herbicida, os pesquisadores trabalham em sua estrutura básica, fazendo substituições nos grupos funcionais, para aumentar a atividade do princípio ativo sobre as plantas (Devine et al., 1993). Por isto, é comum encontrar vários herbicidas com estrutura básica semelhante. Apesar da grande semelhança estrutural entre os componentes de um mesmo grupo químico e modo de ação, a seletividade para as plantas é bastante variável, e cada herbicida apresenta espectro de ação definido e específico. Além disto, cada herbicida, em virtude dos átomos que o compõem, seu número e da maneira como eles são arranjados na estrutura química, possui uma série específica de propriedades físico-químicas. Herbicidas pertencentes ao grupo das

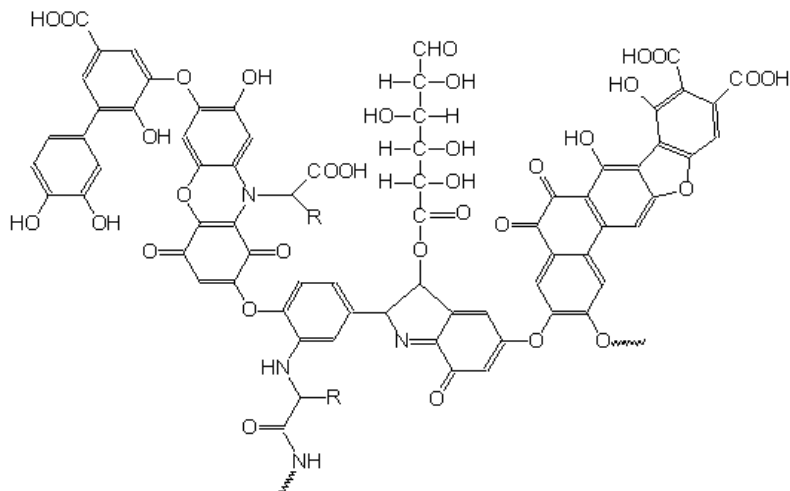


Figura 2. Estrutura hipotética do ácido húmico. Fonte: Santos & Camargo (1999).

sulfoniluréias ou das imidazolinonas, por exemplo, além do mesmo sítio de ação, apresentam características físico-químicas semelhantes, como estrutura química, valores da constante de equilíbrio de ionização próximos, especiação, hidrólise em água, entre outras.

O conhecimento das principais propriedades físico-químicas das moléculas de herbicidas é muito utilizado no estudo do seu comportamento no ambiente, o que permite uso mais racional dos mesmos. As principais propriedades físico-químicas do herbicida relacionadas com o seu comportamento são: solubilidade em água (S), pressão de vapor (P), coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), constante de equilíbrio de ionização ácido (pK_a) ou base (pK_b), constante da lei de Henry (H) e meia-vida ($t_{1/2}$).

3.1 Constante de equilíbrio de ionização do ácido ou da base

Esta constante relaciona-se com a possibilidade de ionização das moléculas em soluções com diferentes valores de pH. As formas ionizadas de herbicidas se comportam diferentemente das não-ionizadas (neutras). Conforme a constante de equilíbrio de ionização, os herbicidas podem ser classificados em:

- **Herbicidas ácidos:** são aqueles cujas formas moleculares (neutras) são capazes de doar um próton e formar íons carregados negativamente. Quanto maior for o valor do pK_a do herbicida, mais fraca é

a sua força ácida; logo, menor a chance de o herbicida ficar aniônico. Para esses herbicidas, se o pH da solução do solo for igual ao pK_a do herbicida, as concentrações das formas não-dissociada (molecular) e dissociada (ionizada, nesse caso, aniônica) são iguais. Se o pH da solução do solo for menor que o pK_a do herbicida, a concentração da forma não-dissociada será maior que a da forma dissociada ou aniônica. O herbicida, ficando na forma original (neutra), terá comportamento semelhante às substâncias não-iônicas. Por outro lado, se o pH da solução do solo for maior que o pK_a do herbicida, a concentração da forma não-dissociada (molecular) será menor que a da forma aniônica. Isto ocorre principalmente com uma ou mais unidades de pH acima do valor do pK_a do herbicida ácido. O herbicida, ficando na forma aniônica, terá mais chances de ser transportado livremente através da solução do solo, a não ser que ele forme reações de complexação. Os herbicidas pertencentes aos grupos das imidazolinonas e das sulfoniluréias, comportam-se como ácidos fracos em solução.

- **Herbicidas básicos:** são aqueles cujas formas neutras (moleculares) são capazes de receber prótons e formar íons carregados positivamente. Uma vez que é comum encontrarmos valores de pK_a indistintamente para herbicidas ácidos ou básicos, deve-se considerar que a espécie química protonada é um ácido conjugado do herbicida básico. Por isto, será usada a mesma notação (pK_a) para os herbicidas básicos, para os quais, quanto maior for o valor de pK_b do herbicida (ou menor valor de pK_a) mais fraca é a sua força básica, isto é, menor a chance de o herbicida ficar catiônico. Se o pH da solução for igual ao pK_a do herbicida, as concentrações das formas não-dissociada (molecular ou neutra) e associada (catiônica ou protonada) são iguais. Por outro lado, se o pH da solução do solo for menor que o pK_a do herbicida, a concentração da forma catiônica (protonada) será maior do que a da forma neutra. Isto ocorre principalmente com uma ou mais unidades de pH abaixo do valor do pK_a do herbicida básico. Nestas condições, o herbicida tem grandes probabilidades de ficar adsorvido aos componentes do solo e não ser transportado para outras partes do ambiente. Mas, se o pH da solução for maior que o pK_a do herbicida básico, a concentração da forma neutra será maior que a da forma protonada ou catiônica. Os herbicidas paraquat e diquat (derivados da amônia quartenária) comportam-se como base forte em solução, apresentando-se com carga positiva em solução. São fortemente adsorvidos quando em contato com o solo, com praticamente nenhuma dessorção. Já os herbicidas do grupo das triazinas comportam-se como base fraca em solução.

- Os herbicidas que não doam e nem recebem prótons em solução são considerados não-iônicos, permanecendo em sua forma molecular em solução. Metolachlor, trifluralin, e EPTC são exemplos de herbicidas não-iônicos.

3.2 Coeficiente de partição octanol-água (K_{ow})

Este coeficiente refere-se à medida da intensidade da afinidade da molécula pela fase polar (representada pela água) e apolar (representada pelo 1-octanol). É uma medida da lipofilicidade da molécula. Valores de K_{ow} são adimensionais, sendo expressos normalmente na forma logarítmica ($\log K_{ow}$) e são constantes para uma certa molécula, a uma dada temperatura.

3.3 Solubilidade em água

Esta propriedade indica a quantidade máxima de uma molécula que se dissolve em água pura a uma determinada temperatura. A solubilidade em água pode ser considerada como a partição de uma molécula entre ela mesma e a água. Quanto maior a quantidade de grupos hidrofílicos que possuía a substância (mais polar), maior será sua afinidade pela água, logo, maior sua solubilidade. Seu valor é expresso em miligramas do herbicida por litro de água (normalmente, a 25°C).

Alguns grupos de herbicidas, como as imidazolinonas e as sulfoniluréias apresentam solubilidade em água variando de acordo com o pH da solução. Isto porque esses herbicidas possuem grupos funcionais ionizáveis em sua estrutura que, de acordo com o pH do meio, podem apresentar-se protonados (forma molecular) ou desprotonados (forma ionizada). Assim, em valores de pH superiores ao seu pK_a , as moléculas encontram-se ionizadas, portanto, com maior solubilidade em solventes polares, como a água. Ao contrário, em valores de pH inferiores ao seu pK_a , encontram-se na forma molecular, apresentando maior afinidade por solventes de natureza apolar, como o octanol. Lee et al. (1990), estudando a influência do solvente e das características do solo na distribuição do pentaclorofenol nos sistemas octanol-água e solo-água, desenvolveram método que permite estimar a quantidade de moléculas na forma neutra, em solução, em função dos diferentes valores de pH, utilizando apenas o valor de pH do meio e da constante de ionização do ácido da molécula, ou o pK_a . Esses estudos também reforçam a variação no coeficiente de partição octanol-água de acordo com o pH. Na Tabela 3, encontram-se valores do pK_a e de solubilidade em água de alguns herbicidas, a pH 5 e 7.

3.4 Pressão de vapor

Trata-se de uma medida da tendência de volatilização no seu estado normal puro (sólido ou líquido). A pressão de vapor é uma função direta da temperatura e não indica em qual taxa o herbicida se volatilizará. A pressão de vapor de um herbicida é importante para avaliar sua distribuição

ou transferência no ambiente. É a principal propriedade do herbicida a ser usada no cálculo de sua volatilização e prevê se está entrando na atmosfera em concentrações significantes. A temperatura, a velocidade do vento e as condições do solo de um lugar em particular, assim como as características de adsorção e a solubilidade na água do composto, afetarão a taxa de volatilidade. Compostos com pressão de vapor $< 10^{-8}$ mm Hg estarão primariamente associados ao material particulado, enquanto que aqueles com pressão de vapor $> 10^{-4}$ mm Hg se encontrarão na fase vapor. Compostos com pressão de vapor entre estes dois valores poderão se apresentar nas duas fases.

Tabela 3. Efeito do pH sobre a solubilidade em água de algumas sulfoniluréias e imidazolinonas (Beyer et al., 1987; Ahrens, 1994; Hatzios, 1998).

Herbicidas	Constante de (pK _a)	Solubilidade em Água (mg L ⁻¹ a 25°C)	
		pH 5	pH 7
Chlorimuron ethyl	4,2	587	31.800
Chlorsulfuron	3,6	548	2.790
Imazapyr	1,9 e 3,6		11.272
Imazaquin	3,8	60	
Imazethapyr	3,9		1.400
Metsulfuron methyl	3,3	1.100	9.500
MON 37500	3,51	18	1.627
Nicosulfuron	4,3	360	12.200
Sulfometuron methyl	5,2	10	300

3.5 Fotodegradação ou degradação fotoquímica

Ocorre devido à absorção de luz pelo herbicida, especialmente a ultravioleta que é mais destrutiva (Radosevich et al., 1997), resultando na excitação de seus elétrons e, por consequência, no rompimento de determinadas ligações nas moléculas. Portanto, a degradação fotoquímica de determinado herbicida ocorrerá somente se houver presença de luz com capacidade de excitar seus elétrons, sendo específica para cada herbicida.

3.6 Constante da Lei de Henry (H)

Esta constante leva em conta o peso molecular, a solubilidade e a pressão de vapor, e indica o grau de volatilidade de um composto químico em uma solução. É um coeficiente de partição ar-líquido ou vapor-líquido, sendo definido pela equação:

$$H = P_i/C_i \quad (1)$$

em que P_i = pressão parcial na interface ar-água e C_i = concentração na interface ar-água. Valor de H elevado indica que os solutos são altamente voláteis e, geralmente, o seu valor diminui com o aumento da solubilidade do componente i . Um alto valor para a constante de um contaminante químico poderia sugerir que a inalação seria a principal via de exposição (Graveel & Turco, 1994). Segundo esses autores, para herbicidas no estado gasoso, a solubilidade em água é muito menos importante do que para aqueles na fase líquida e sólida. A solubilidade de gases é medida, normalmente, quando a pressão parcial do gás acima da solução é uma atmosfera, situação esta que difere da maioria das condições do meio ambiente. Um parâmetro muito mais importante para gases é a constante da lei de Henry, a qual descreve a relação da pressão atmosférica para as concentrações da solução em pressões parciais baixas.

4. Interações entre Fatores Ambientais e os Herbicidas e suas Consequências Agronômicas e Ambientais

4.1 Retenção

Os herbicidas aplicados nas lavouras, tanto em pré quanto em pós-emergência, na maioria das vezes, têm como destino final o solo. Ao atingi-lo, os produtos podem ser retidos pelos colóides ou permanecer na solução do solo. A retenção refere-se à habilidade do solo reter uma molécula orgânica, evitando que ela se mova tanto para dentro como para fora da matriz do solo. A retenção se constitui primariamente no processo de adsorção, mas também inclui a absorção pela matriz do solo, plantas e degradação pelos microrganismos. O processo controla e é controlado por transformações químicas e biológicas, influenciando o transporte das moléculas orgânicas para a atmosfera, águas subterrâneas e superficiais. Desta forma, a retenção é o fator que determina a eficiência dos agroquímicos aplicados no solo (Koskinen & Harper, 1990).

A adsorção dos agroquímicos é definida por Koskinen & Harper (1990) como o acúmulo da molécula orgânica na interface de duas fases, do tipo solo-água ou solo-ar. Geralmente, refere-se a processos reversíveis, envolvendo a atração das substâncias pela superfície das partículas do solo e sua retenção por determinado tempo. Esse tempo de retenção depende da afinidade da molécula pela superfície.

Don Wauchope et al. (2002), após revisarem diversos trabalhos, e Regitano et al. (2006) descrevem que a sorção e dessorção envolvem complexo sistema de processos com cinética rápida e lenta, podendo ocorrer em escalas descritas por três estágios de resposta, em função da mudança da

concentração da solução. Inicialmente, há rápida e reversível difusão do soluto próximo da interface solo/água. Esta etapa pode ser medida em minutos, podendo chegar a horas. Em seguida, observa-se movimento lento do pesticida entre as fases sólida e aquosa, que pode demorar horas, um dia ou até dois dias para atingir o equilíbrio. Esta mudança parece ser reversível. Finalmente, reação muito lenta, comumente chamada envelhecimento, é caracterizada pela remoção do pesticida da solução irreversivelmente. Segundo esses autores, esse processo pode demorar de semanas a anos e poderá não ser observado em experimentos que finalizam em um ou dois dias, como por exemplo, “batch equilibration” ou equilíbrio de partição. Envelhecimento é caracterizado pelo armazenamento intacto do produto que poderá ser liberado em processos subsequentes. O aumento da persistência do herbicida no solo reduz sua biodisponibilidade. Esse fato é caracterizado pelo decréscimo na taxa de biodegradação, com o processo de envelhecimento do resíduo de pesticida no solo. Em alguns casos, a quantidade sorvida do pesticida torna-se totalmente resistente à degradação microbiológica, enquanto, em outros, sorção somente reduz sua taxa de liberação, não eliminando a biodegradação. [Regitano et al. \(2006\)](#) verificaram alta eficiência das soluções 0,01 M CaCl_2 e metanol aquoso na extração de resíduos ligados de simazina, em diferentes solos, sem a contribuição do processo de dessorção, comparativamente com o processo de degradação microbiológica. Esses autores concluem que a extração da simazina em solos envelhecidos pode ser realizada por estas duas soluções, como bom parâmetro de estimar sua biodisponibilidade.

Para compreender o mecanismo de sorção, é fundamental determinar as características termodinâmicas da reação de equilíbrio entre a concentração do herbicida sorvido e aquela em equilíbrio na solução, visto que estas características indicam a direção da reação de sorção, o grau de interação do herbicida com a solução do solo e sua força de ligação à matriz do solo ([Koskinen & Harper, 1990](#)). O conhecimento deste processo se dá pelo entendimento de parâmetros medidos experimentalmente. Além do coeficiente de sorção, que será detalhado à frente, o valor da energia livre, além de medir a força que guia determinada reação, também indica quanto distante do equilíbrio está o estado inicial do sistema. Valores negativos do parâmetro indicam que as formas sorvidas do pesticida são mais estáveis do que aquelas em solução.

Além da adsorção na superfície das partículas do solo, também pode ocorrer a precipitação das moléculas ou sua ligação covalente com as partículas, sendo, portanto, difícil diferenciar tais processos de sua absorção pelas partículas e degradação pelos microrganismos. Na prática, a quantidade adsorvida é determinada somente pela perda da substância em solução; por isto, a adsorção é frequentemente denominada pelo termo mais geral, sorção. Portanto, sorção refere-se ao processo de retenção geral, sem

distinção entre os processos específicos, como adsorção, absorção e precipitação. Por outro lado, o retorno à solução do solo ou a liberação da substância sorvida é chamada de dessorção. Na maioria dos casos, os processos de adsorção e dessorção estão interligados e em equilíbrio (Hassett & Banwart, 1989).

Sorção-dessorção é um processo dinâmico em que as moléculas são continuamente transferidas entre a solução e a superfície do solo. As diferentes forças intermoleculares que podem atrair as moléculas para a interface e, subsequentemente, retê-las na superfície são as ligações hidrofóbicas, pontes de hidrogênio, forças de van der Waals, ligações iônicas e covalentes, dependendo do tipo de colóide existente no solo (Bailey & White, 1970; Hassett & Banwart, 1989). As reações de sorção-dessorção são afetadas pelas propriedades físico-químicas dos solos e dos pesticidas e fortemente influenciadas pelo tempo de contato do pesticida com o solo, ou seja, pelo envelhecimento. Segundo Regitano et al. (2006), o mecanismo pelo qual esses compostos tornam-se sorvidos ou sequestrados com o tempo são, em geral, pouco conhecidos. Esses autores descrevem que a difusão lenta dentro de pequenos poros dos agregados dos solos, a partição hidrofóbica dentro de materiais húmicos, a retenção nas superfícies de pequenos poros hidrofóbicos e a sorção dentro de sítios da matéria orgânica que possuem características que não facilitam o processo de dessorção são possíveis mecanismos envolvidos no processo de envelhecimento.

O conhecimento dos mecanismos envolvidos no processo de sorção dos herbicidas permite conhecer a natureza da ligação herbicida-colóide do solo que está envolvida na adsorção. Trabalhos realizados por Johnston et al. (2001, 2002) descrevem os mecanismos envolvidos na adsorção do herbicida dinoseb em argilas. Além da quantificação do produto retido pelas argilas, utilizando cromatografia líquida de alta performance e espectroscopia de infravermelho, estes autores descrevem as reações químicas envolvidas entre os sítios adsorptivos das argilas e do herbicida. Os mecanismos envolvidos na adsorção da atrazina por partículas orgânicas foi descrito por Martin-Neto et al. (2001). Segundo estes autores, a sorção da atrazina foi relacionada principalmente com a matéria orgânica do solo e a partição hidrofóbica foi o principal mecanismo de sorção descrito.

Associado a isto, outro conceito, discutido por Lavorenti et al. (2003) e Peixoto et al. (2005), define resíduo ligado como a interação de espécies químicas originadas da transformação ou não de pesticidas com uma matriz (solo, planta ou animal), não sendo passíveis de extração por métodos que não alterem substancialmente a natureza da molécula e da matriz. De acordo com Gamble et al. (2000), a formação de resíduo ligado pode apresentar duas fases distintas: uma fase rápida (aproximadamente 24 h), provavelmente determinada por processos de superfície, seguida de uma fase lenta, na qual a formação de resíduo ligado ocorre por difusão da molécula no interior das substâncias húmicas. Por outro lado, o termo

remobilização é utilizado quando, por qualquer razão, o resíduo ligado de pesticida é submetido a futura mobilização, explicando a nova organização que está começando a acontecer com o pesticida. O conhecimento deste tipo de resíduo é importante, visto que sua liberação ocorre muito lentamente e em extensão mínima. Esse fato é evidenciado na maioria das observações disponíveis, principalmente devido à lenta reciclagem da matéria orgânica, principal sítio de sorção para a maioria dos pesticidas. As moléculas, quando apresentam baixa tendência à formação de resíduo ligado e são pouco degradadas, tendem a permanecer na solução do solo, podendo ser absorvidas por raízes de plantas ou lixiviadas para camadas subsuperficiais do perfil. Tudo isto ocorre simultaneamente, em intensidades diferentes, e depende das propriedades físico-químicas do herbicida, do solo e dos fatores climáticos (Lavorenti et al., 2003; Peixoto et al., 2005). Trabalhos citados por esses autores descrevem que existem diferentes grupos de microrganismos com variável habilidade em liberar resíduos ligados. Além dos estudos sobre a quantidade do produto retido no solo, o conhecimento da natureza da interação pesticida-partícula do solo, ou seja, o mecanismo de adsorção é importante para explicar a natureza dos fenômenos que estão envolvidos na adsorção.

O estudo da interação pesticida-solo, seja utilizando os processos de sorção-dessorção descritos pelo coeficiente de Freundlich, seja por ensaios biológicos, deve ser realizado analisando-se conjuntamente todas as variáveis descritivas do solo, visando conhecer e quantificar o efeito destas variáveis nos processos de interação. Esse tipo de análise permite não apenas conhecer os efeitos isolados de cada propriedade do solo, mas as possíveis interações dos diversos fatores num único modelo, visto que as propriedades do solo são intercorrelacionadas.

Os métodos de medição de sorção podem ser diretos ou indiretos. Ambos requerem o equilíbrio de soluções aquosas do agroquímico em concentrações inicialmente conhecidas com amostras de solo. O método direto envolve a quantificação da substância em solução e do adsorvido pelos colóides do solo. Após o equilíbrio, a quantidade sorvida é retirada do solo por uma mistura de solventes adequada e quantificada diretamente. Por outro lado, pelo método indireto, mede-se apenas o agroquímico em solução. A quantidade adsorvida é calculada indiretamente pela diferença entre aquela adicionada e a remanescente em solução (Green & Karickhoff, 1990). Outro método utilizado para determinar a capacidade de sorção dos solos é o método do fluxo em colunas de vidro preenchidas com solo, também conhecido como deslocamento miscível. Neste método, uma solução com uma concentração conhecida do pesticida é percolada através da coluna. O movimento da molécula do ponto onde foi introduzida (topo da coluna) até à saída na base da coluna, que normalmente, mede 0,2 m, pode ser descrito por uma “breakthrough curve” (BTC). Esta técnica tem sido bastante utilizada para avaliar a lixiviação e redistribuição de agrotóxicos

no solo, auxiliando no entendimento de interações químicas e físicas envolvidas no movimento de agrotóxicos, como, por exemplo, o não equilíbrio químico/físico (Barizon et al., 2006).

O método indireto mais comum para a quantificação da sorção é o “batch equilibration” ou método de equilíbrio de partição, o qual consiste em se agitar a mistura solo/solução contendo o agroquímico por tempo suficiente para atingir o equilíbrio aparente do sistema. As variáveis experimentais que devem ser previamente estabelecidas incluem a relação solo/solução, temperatura, histórico de uso do solo, material utilizado e natureza da agitação. Estas variáveis não são padronizadas e podem ter efeito significativo nos resultados. Em geral, maior retenção dos agroquímicos ocorre quando se utiliza relação solo:solução mais estreita e temperaturas mais baixas (Green & Karickhoff, 1990).

Vários autores (Hassett & Banwart, 1989; Koskinen & Harper, 1990) têm descrito a sorção dos agroquímicos no solo por meio de uma isoterma de adsorção, como a equação de Freundlich:

$$X = K_f C^n \quad (2)$$

em que X é a quantidade do agroquímico adsorvido ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo), C a concentração de equilíbrio do agroquímico em solução ($\mu\text{g mL}^{-1}$) e K_f e n são constantes para determinado solo. O valor de K_f diz respeito à afinidade da molécula com o solo, ou seja, a força de adsorção do agroquímico pelo solo. O valor de n, comumente referido como $1/n$ está relacionado com a linearidade do modelo (Schwarzenbach et al., 1992). Valores de $n < 1$, refletem a situação em que aumentos na concentração adsorvida do agroquímico tornam mais difícil a adsorção de moléculas adicionais. Esse caso pode ocorrer quando os sítios específicos de ligação são preenchidos e os sítios restantes são menos atrativos para as moléculas restantes. Ao contrário, valor de $n > 1$ descreve os casos em que a adsorção das moléculas modifica a superfície adsorvente, favorecendo futuras adsorções. Valores de $n = 1$ refletem as situações em que a afinidade dos agroquímicos permanece a mesma em todos os níveis de concentração adsorvida (Schwarzenbach et al., 1992). Assumindo que o equilíbrio da mistura solo-solução herbicida é praticamente atingido nos experimentos de equilíbrio em batelada, a situação comumente observada que descreve a equação de Freundlich é o decréscimo gradual nos valores de K_d com o aumento aparente na concentração de equilíbrio, dando isoterma não linear com curva negativa. Em geral, os valores de $1/n$ variam entre o mínimo de 0,7 e o máximo de 1,0 (Don Wauchope et al., 2002). Ainda segundo esses autores, isotermas não-lineares são observadas para pesticidas de menor hidrofobicidade e, além disto, não limitados por solubilidade em concentrações muito baixas. Portanto, qualquer estudo de sorção que tenha diferença entre a menor e

a maior concentração variando em dobro, mesmo que para valores muito baixos, em geral, apresentará forma não-linear, possivelmente devido ao baixo número de sítios de cada nível de energia.

Quando o valor de n é igual a 1, ou seja, a quantidade da substância-teste adsorvida é diretamente proporcional à sua concentração em solução, um coeficiente de distribuição K_d pode ser calculado. Esse coeficiente fornece uma medida da distribuição relativa do herbicida entre o adsorvente (argila, matéria orgânica) e o solvente (usualmente a água):

$$K_d = X/C \quad (3)$$

em que X é a quantidade do agroquímico adsorvido ($\mu\text{g g}^{-1}$ solo) e C a concentração de equilíbrio do agroquímico em solução ($\mu\text{g mL}^{-1}$).

A quantidade de herbicida adsorvido depende de suas propriedades químicas, das características físico-químicas do solo, principalmente da superfície específica e da capacidade de troca catiônica (CTC) dos minerais da fração argila, da formulação, da dose aplicada do produto e das condições climáticas. Por isto, informações obtidas em determinados locais, quando extrapoladas para outras regiões de clima e solo diferentes, apresentam sempre um valor relativo (Blanco et al., 1983).

A matéria orgânica, devido à sua alta capacidade de troca de cátions e grande superfície específica, tem papel importante na adsorção de herbicidas no solo. Por outro lado, o teor de minerais 2:1 como vermiculita e montmorilonita, apresenta influência pouco menor em relação à matéria orgânica sobre a adsorção dos herbicidas (Bailey & White, 1970; Stevenson, 1982).

Trabalhos de Sun e Boyd, citados por Werkheiser & Anderson (1996), demonstram que os surfactantes causam redução na sorção de compostos com baixa solubilidade em água e altos coeficientes de sorção, mas causam aumento na sorção dos compostos com alta solubilidade em água e baixos coeficientes de sorção. O surfactante Triton X-77, 0,25% vv^{-1} causou aumento da sorção do primisulfuron em solos com baixos teores de CO, causando queda na sorção nos solos com 1,7% de CO.

Recentemente, alguns autores têm procurado correlacionar a intensidade da sorção dos agroquímicos com algumas de suas características, tais como solubilidade em água e o coeficiente de partição octanol-água. Para substâncias não ionizáveis, a adsorção tende a ser tão mais intensa quanto menor a solubilidade em água e quanto maiores os valores do coeficiente de partição (Hassett & Banwart, 1989). Por outro lado, quando se consideram substâncias ionizáveis, os resultados obtidos podem mostrar-se contraditórios, impossibilitando o estabelecimento de uma regra geral correlacionando a intensidade de adsorção no solo e a solubilidade ou mesmo o coeficiente

de partição de herbicidas (Bailey & White, 1970). Para substâncias polares ionizáveis, como bases fracas (atrazine), fatores relacionados ao solo, como teor de argila e pH, também influenciam a sorção (Oliveira Jr. et al., 1999).

A natureza orgânica dos herbicidas e sua alta afinidade pela matéria orgânica tornam o teor de carbono orgânico do solo o melhor parâmetro isolado para prever o coeficiente de partição para as moléculas hidrofóbicas, não-iônicas (Karickhoff, 1981). O coeficiente de partição (K_d) para um determinado pesticida, quando normalizado para o teor de carbono orgânico do solo, seria essencialmente independente do tipo de solo (Wagenet & Rao, 1990). Isto levou à definição do coeficiente de partição normalizado para o teor de carbono orgânico, K_{oc} :

$$K_{oc} = K_d / \%CO \quad (4)$$

O K_{oc} reflete a tendência de adsorção do herbicida pelo carbono orgânico do solo. Quanto mais hidrofóbica uma molécula, maior sua tendência de partição da água para a fase orgânica. Quando a ligação hidrofóbica é a principal responsável pela adsorção de determinada molécula orgânica, os valores de K_{oc} serão bem constantes entre diferentes solos. O K_{oc} tem sido constantemente correlacionado com uma outra propriedade química dos herbicidas, denominada coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}). Considera-se que a afinidade pelo octanol serve como um indicativo do grau de lipofilicidade e, portanto, também da afinidade com a MO do solo (Schwarzenbach et al., 1992).

Segundo Guimarães (1992), o K_{ow} também pode ser usado como indicador do potencial de bioacumulação em organismos vivos. O potencial de acumulação é um fator importante na avaliação de risco; em conjunto com dados de degradação, o potencial de acumulação pode ser utilizado para identificar produtos químicos que podem ser bioacumulados através da cadeia alimentar.

O K_{oc} é comumente usado em modelos matemáticos para avaliar a transformação e o potencial de transporte de herbicidas no ambiente. Em geral, tem-se considerado que a solubilidade de um herbicida e o coeficiente de sorção ao solo (K_{oc}) são inversamente relacionados, isto é, um aumento na solubilidade resulta em menor adsorção. Porém, esta generalização não pode ser feita para substâncias ionizáveis, devido à obtenção de resultados contraditórios.

Os valores dos coeficientes de sorção podem ser utilizados como índice de retenção dos herbicidas pelo solo, possibilitando inferir sobre o seu destino no ambiente. Recentemente, pesquisadores têm buscado novos métodos de utilização dos herbicidas com menor risco ambiental. Nesse

sentido, novas técnicas, como a agricultura de precisão, têm sido desenvolvidas para possibilitar a aplicação de doses diferenciadas dos herbicidas em função das características do solo que mais influenciam na sua retenção e, por consequência, na sua disponibilidade para as plantas. Aplicações de doses de alachlor em função da declividade da área (Khakural et al., 1994) e de imazethapyr em função do pH do solo (Oliveira Jr. et al., 1999) são exemplos de aplicação deste conceito. Alguns pesquisadores têm utilizado sensores para a aplicação de doses diferenciadas, por exemplo, em função do teor de matéria orgânica do solo (Gerstl, 2000; Made Anon et al., 2000). Entretanto, a eficiência desta técnica é relativamente baixa, devido a sua forte dependência da textura e da rugosidade do solo, dos teores de óxido de ferro e da umidade. Esses fatores têm dificultado a sua utilização no campo, principalmente em solos brasileiros, nos quais o teor de matéria orgânica é baixo e a presença de ferro é abundante.

A utilização dos coeficientes de sorção visando recomendação de doses diferenciadas de herbicidas baseia-se no fato de que as propriedades físicas e químicas dos solos no campo variam tanto no espaço quanto no tempo. Variabilidade espacial são as variações naturais nas características do solo, como tamanho de partículas, pH e teor de CO₂, que podem resultar do processo de formação do solo (Rao & Wagenet, 1985) ou do manejo adotado. A variabilidade espacial afeta o destino dos pesticidas, pois afeta diretamente processos como a sorção e o transporte (Oliveira Jr., 1998). O aprofundamento do conhecimento dos fatores que influenciam a sorção dos herbicidas no solo pode gerar subsídios úteis para a implementação de uma agricultura de precisão. Segundo Oliveira Jr. (1998), o manejo diferenciado de doses na aplicação de herbicidas pode contribuir para a redução das concentrações de herbicidas na água de escoamento superficial, aumento na eficiência da utilização de herbicidas e identificação de áreas de campo com alto potencial de perdas por lixiviação para o lençol aquático subterrâneo. Nesse sentido, Oliveira et al. (2004), avaliando o efeito da variabilidade do pH e da matéria orgânica numa área de 38 ha de Latossolo Vermelho distrófico, textura argilosa, sob diferentes manejos, na retenção do herbicida imazaquin, verificaram maior retenção do produto nas áreas com menores valores de pH e altos teores de matéria orgânica, ou seja, nas áreas onde o plantio direto foi utilizado por longo tempo. Esses autores produziram mapa de distribuição dos valores de K_d obtidos com as amostras coletadas na área (Figura 3), demonstrando a importância da variabilidade espacial dos parâmetros que afetam a sorção e o destino do imazaquin no solo, dependentes das propriedades físico-químicas do herbicida e, principalmente, do conteúdo de matéria orgânica e do pH do solo.

A análise da influência das propriedades físico-químicas do solo na retenção dos herbicidas, especificamente na variação dos valores do coeficiente de sorção de Freundlich, K_f , para mesma classe de solo, deve ser

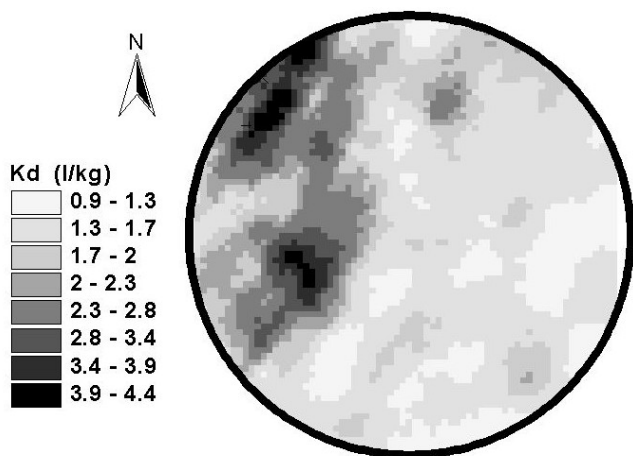


Figura 3. Mapa com os valores estimados de K_d ($L\ kg^{-1}$) agrupados segundo método Kriging, para população de amostras coletadas na área de 38 ha (Oliveira et al., 2004).

realizada considerando-se todas as propriedades. Isto porque a característica que a solução do solo apresenta num dado momento é função das diferentes propriedades agindo conjuntamente, ou seja, do pH, da concentração salina ou força iônica e do potencial de óxido-redução, que são, na realidade, dependentes da natureza dos constituintes do solo, argila e matéria orgânica. Portanto, modelos preditivos que descrevam valores de K_f devem ser ajustados utilizando maior número de parâmetros de solo (Inoue et al., 2006; Oliveira et al., 2004). Na Figura 4, a sorção do imazaquin em amostras de Latossolo em função dos valores de pH e MO é descrita em função da combinação dos dois parâmetros. Aumentos nos valores de pH acarretaram aumento nos valores de K_d em baixos níveis de matéria orgânica. Por outro lado, em amostras com altos níveis de matéria orgânica, aumentos nos valores de pH reduziram os valores de K_d . O efeito do aumento do teor de matéria orgânica em baixos e altos valores de pH afetou diferentemente os valores de K_d . O teor de matéria orgânica promoveu aumento na retenção do produto em baixos níveis de pH, enquanto, em altos valores de pH, o aumento do teor de matéria orgânica reduziu a retenção do produto.

Associado a isto, estudo realizado por (Gonese & Weber, 1998) descreve que as doses recomendadas de herbicidas aplicadas no solo são espe-

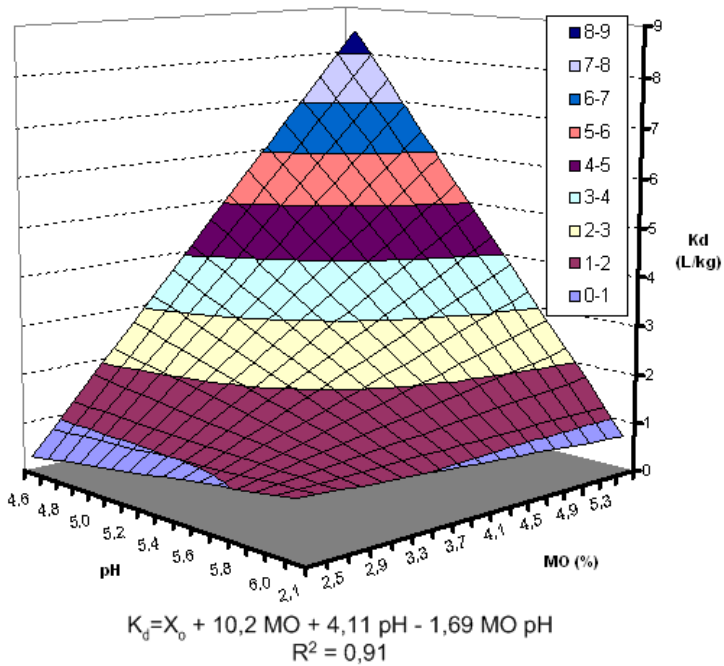


Figura 4. Valores de K_d para sorção do imazaquin em amostras de mesmo solo com diferentes valores de pH e matéria orgânica (Oliveira et al., 2004).

cificadas no registro dos produtos e, na maioria dos casos, variam com a textura do solo, a matéria orgânica do solo e, em alguns casos, com o pH do solo. A quantidade de fertilizantes recomendada é usualmente baseada nos resultados de análise do solo. Esses autores citam que alguns trabalhos descrevem a recomendação de doses de herbicidas em função da análise do solo, devido ao alto custo dos produtos e de sua aplicação, além da crescente pressão ambiental, tanto devido às questões residuais para culturas subsequentes quanto à contaminação de rios e lagos. O efeito das propriedades dos Latossolos na sorção dos pesticidas ácidos fracos: imazaquin, prosulfuron e pentaclorofenol é bem discutido por Ferreira et al. (2002); Hyun et al. (2003); Hyun & Lee (2004), respectivamente. Este autores descrevem a importância de diferentes propriedades físico-químicas do solo e de minerais de argila, como por exemplo, troca aniônica, troca catiônica, pH, ponto de efeito salino na sorção destas moléculas.

4.2 Lixiviação

O movimento descendente dos herbicidas na matriz solo ou com a água do solo é chamado de lixiviação ou percolação. Para ser lixiviado, o herbicida deve estar na solução do solo, livre ou adsorvido a pequenas partículas, como argilas, ácidos fúlvicos e húmicos de baixo peso molecular, aminoácidos, peptídeos e açúcares, entre outros.

A intensidade de lixiviação de um herbicida é função das suas características físico-químicas e das características do solo e clima.

Os fatores que afetam a lixiviação de determinado herbicida são sua retenção pelos colóides do solo, o pH e o teor de água do solo, persistência no solo e potencial de remobilização, a topografia ou declividade da área, a intensidade da chuva ou irrigação após aplicação e o manejo do solo. Quanto maior a retenção do produto pelos colóides do solo e, conseqüentemente, menor sua dessorção, menor a quantidade do produto em solução propensa à lixiviação. Para a maioria dos herbicidas, especialmente os não-iônicos, o teor de matéria orgânica do solo é o constituinte que mais se correlaciona com sua adsorção e movimento. O pH do solo apresenta efeito variável dependendo do grupo químico do herbicida. Alguns herbicidas do grupo das triazinas têm mostrado menor mobilidade em solos minerais ácidos do que em solos com valores de pH próximos do neutro ou alcalinos (Fruhstorfer et al., 1993; Koskinen & Clay, 1997). As sulfoniluréias, de modo geral, apresentam grande mobilidade em solos alcalinos (Blair & Martin, 1988; Smith, 1995). A capacidade de retenção de água do solo apresenta efeito direto na lixiviação dos herbicidas, pois reduz a adsorção das moléculas. O teor de água é especialmente importante quando o produto é aplicado em solo úmido e, em seguida, ocorre forte chuva ou irrigação.

O movimento lateral dos herbicidas pode ocorrer em áreas inclinadas, ao passo que lixiviação vertical no solo deve ser esperada em áreas mais planas. A intensidade da chuva é muito importante para terras de baixada, pois pode haver acúmulo de água. Por outro lado, chuvas frequentes e muito intensas, que superam a capacidade de infiltração da água no solo, podem acarretar mais perdas dos herbicidas por meio do escoamento superficial (*runoff*). Desta forma, o manejo do solo pode afetar a capacidade de infiltração da água no solo, logo, sua lixiviação.

Os fatores relacionados aos herbicidas que afetam seu movimento no solo são: características físico-químicas das moléculas, solubilidade em água, formulação e aditivos. Quanto maior a solubilidade de um herbicida, mais facilmente ele estará dissolvido na solução do solo e poderá ser mais arrastado. A reatividade de uma molécula está ligada às suas cargas iônicas ou residuais. Um herbicida que se apresente com carga residual positiva na solução do solo tende a ser fortemente adsorvido aos colóides do solo e, portanto, está menos sujeito à lixiviação. Pequenas mudanças na estrutura química dos herbicidas podem aumentar ou diminuir sua mobilidade no solo. Por exemplo, prometryne é muito semelhante quimicamente

à propazina, sendo, no entanto, muito menos propenso à lixiviação (Abernathy, 1994). As formulações éster do 2,4-D e do chloramben apresentam menor mobilidade que as respectivas formulações na forma de sal.

Herbicidas de maior persistência no solo apresentam também maior risco de contaminação de águas subterrâneas. Isto porque os mais persistentes, geralmente, são mais adsorvidos e menos disponíveis para a degradação microbiológica, podendo ser lentamente liberados para a solução do solo.

O movimento dos herbicidas no solo tem grande influência na sua performance no campo. Pequena lixiviação é desejável, pois pode tornar o herbicida mais eficiente, movendo-o da superfície do solo para onde estão concentradas as sementes das plantas daninhas, uma vez que, em geral, a maioria das sementes das espécies daninhas com potencial de germinação em uma determinada área se encontram nos 5 cm superficiais do solo. Esta pequena lixiviação é mais importante para os herbicidas que agem quando da germinação das sementes ou sobre plântulas, assim como para os de baixa solubilidade em água. O flumioxazin, solubilidade de 4 mg L^{-1} a 25°C , apresentou pequena movimentação em colunas de solo, não ultrapassando os 5 cm superficiais da mesma, quando aplicado em solo seco ou úmido. O metribuzin, solubilidade de 1.100 mg L^{-1} a 25°C , quando aplicado em um Podzólico Vermelho-Amarelo câmbico, fase terraço, ultrapassou os 5 cm superficiais da coluna após simulação de chuva de 45 e 90 mm, independente do teor de umidade no momento da aplicação do herbicida (Oliveira, 1995). De acordo com esses dados, a eficiência de controle das plantas daninhas pelo metribuzin poderá ser afetada pelo teor de umidade do solo antes da aplicação e pela intensidade de chuva após aplicação.

Além dos aspectos físico-químicos dos produtos estarem relacionados com o seu comportamento no solo, os pesticidas ligados aos colóides são facilmente passíveis de lixiviação, especialmente por fluxo preferencial.

A lixiviação pode explicar a seletividade ou a falta de seletividade do herbicida. Herbicidas que não são lixiviados para o local onde está localizada a semente da cultura ou partes vegetativas utilizadas na propagação podem ser utilizados para o controle de plantas daninhas, mesmo em casos em que a cultura não é tolerante. A seletividade do herbicida pendimethalin em milho deve-se à sua baixa movimentação no solo. Por outro lado, a lixiviação excessiva pode levar o herbicida até próximo às sementes em germinação ou às raízes da cultura, causando injúrias. Contrariamente ao movimento descendente no perfil do solo, pode ocorrer movimento ascendente de herbicidas com alta solubilidade em água pelo fluxo capilar, especialmente quando aplicados em regiões quentes, sob irrigação (Mangels, 1991).

A lixiviação pode auxiliar na remoção do herbicida do solo, sendo desejável quando o seu resíduo for propenso a provocar injúria na cultura

subsequente. Porém, a lixiviação é indesejável no caso em que a aplicação do herbicida visa eliminar totalmente as invasoras. Por outro lado, a lixiviação excessiva pode contribuir para o herbicida ser arrastado até o lençol freático, podendo acarretar contaminações indesejáveis. Nos Estados Unidos e na Europa, os herbicidas mais frequentemente detectados em amostras de água do subsolo são atrazina e alachlor (Buser, 1990; Ritter, 1990; Killeen, 1997; Kolpin et al., 1997).

Além dos aspectos de eficiência agrônômica, estudos de campo visando conhecer a movimentação dos herbicidas no solo são fundamentais para prever o potencial de contaminação do produto. O intenso uso de pesticidas para a produção de grãos na região de cerrados do Brasil, tem sido descrito como potencial poluidor de águas subterrâneas. Nesse sentido, estudos recentes realizados por Laabs et al. (2002) descrevem a degradação e a lixiviação de herbicidas polares em subsolos brasileiros, em experimentos conduzidos por curto e médio prazos. Estes autores descrevem a presença de alachlor, atrazine, metolachlor, simazine e trifluralin no perfil do solo e no lixiviado, coletado em lisímetros com 95 cm de profundidade. Estes trabalhos sugerem que estudos de monitoramento destes produtos em locais de fonte de água subterrânea devem ser realizados em regiões tropicais do Brasil (Laabs et al., 2002).

A lixiviação de pesticidas no campo pode ser monitorada por amostragem direta da água subterrânea, análise de amostras de solo ou estudos com lisímetros. A utilização de amostras de solo para estudos visando conhecer a translocação vertical dos pesticidas no perfil do solo ao longo do tempo pode ser utilizada com sucesso. Esta metodologia pode não apresentar sucesso devido à falta de homogeneidade na distribuição dos caminhos de fluxo preferencial, que não pode ser amostrada. Para solos com este tipo de percolação, pesticidas precisam ser monitorados em água percolada, utilizando, como por exemplo, lisímetros.

A dinâmica de água e soluto em Latossolo vermelho-distrófico cultivado com milho, em sistema de plantio direto com aplicação de atrazine foi estudada por Camilo de Lelis T. de Andrade (informação pessoal) em Sete Lagoas, MG, no ano de 2003. Neste estudo, as concentrações do herbicida atrazine foram maiores que $2 \mu\text{g L}^{-1}$ em diferentes épocas de amostragem durante o cultivo, mesmo nos tratamentos com irrigação normal ou com déficit. Os piques de concentração elevada do herbicida na água foram atribuídos pelos autores ao fluxo preferencial da água através de poros grandes ou de orifícios deixados por raízes e mesofauna, comuns no sistema de plantio direto. Apesar dos piques de concentração, a quantidade de atrazine removida, via lixiviação, não chegou a 1% da quantidade aplicada, indicando que parte do produto foi degradado, conseqüentemente, não foi detectado pelo cromatógrafo, ou permaneceu adsorvido ao solo.

4.3 Degradação

Conhecer a degradação dos herbicidas no solo é importante. Herbicida ideal é aquele que permanece ativo no ambiente por tempo suficientemente longo para o controle das plantas daninhas em determinada cultura, porém não tão longo que cause injúria às culturas susceptíveis que venham em rotação/sucessão.

A degradação do herbicida refere-se a mudanças na natureza química da molécula por processos físicos (fotodecomposição), químicos (oxidação-redução, hidrólise, formação de sais insolúveis em água e complexos químicos) ou biológicos (degradação microbiológica). A degradação, de modo geral, é importante por reduzir o nível de resíduo dos pesticidas no solo. As transformações químicas e biológicas são os processos mais importantes na degradação dos herbicidas no solo.

A susceptibilidade ou a resistência de um produto à degradação determinará, em última análise, seu tempo de permanência em determinado meio. A persistência de um herbicida no solo pode ser definida como a habilidade que um composto tem para reter a integridade de sua molécula e consequentemente suas características físicas, químicas e funcionais no ambiente.

Fotodecomposição ou fotólise é a degradação de uma molécula pela radiação solar. As moléculas dos herbicidas podem absorver particular comprimento de luz. Em alguns casos, a energia absorvida é dissipada pela quebra de ligação química na molécula. Exemplos de herbicidas que podem ser rapidamente fotodecompostos são trifluralin, napropamid e paraquat, enquanto as feniluréias podem sofrer fotodecomposição quando submetidas a longos períodos de luz. Herbicidas que agem no solo e que são rapidamente fotodecompostos necessitam incorporação no solo para serem efetivos.

A incidência de radiação na superfície do solo com comprimento de onda menor que 300 nm é desprezível (Reichardt, 1996). Herbicidas que absorvem luz em comprimentos de onda menores que 300 nm não são, portanto, fotodecompostos. No entanto, em determinadas condições, pequena quantidade de fotodecomposição pode ocorrer para alguns herbicidas que absorvem luz em comprimentos de onda acima de 300 nm, como, por exemplo, a fotodecomposição do chlorsulfuron, que, apesar de não absorver luz em comprimentos inferiores a 300 nm, apresentou pouca degradação em água coletada em rio. Esta degradação foi atribuída à absorção da luz por outros compostos presentes na água, os quais podem ter gerado espécies de oxigênio reativo capazes de degradar o herbicida.

Se, por um lado, a fotodecomposição pode ser benéfica, reduzindo a persistência excessiva de resíduos no solo, por outro lado, pode ser indesejável, pois pode reduzir a eficiência de controle das plantas daninhas quando ocorrer rapidamente após a aplicação do herbicida.

Para o herbicida ser degradado, química ou biologicamente, esse deve estar na solução do solo, ou fracamente adsorvido. Quando fortemente adsorvido pelos colóides do solo, torna-se indisponível para degradação pelos microrganismos do solo ou reações químicas diversas. Aspectos relacionados à remobilização dos herbicidas são importantes para os processos de degradação.

Com respeito à degradação biológica de herbicidas no sistema edáfico, são de particular importância os microrganismos do solo e as plantas superiores em geral, tanto as cultivadas quanto as não-cultivadas.

O grande número de microrganismos presentes no solo, como bactérias, fungos e actinomicetos, capazes de degradar os diversos compostos orgânicos, também degradam as moléculas dos herbicidas. A atividade destes microrganismos no solo é influenciada grandemente por fatores ambientais, como teor de matéria orgânica, pH, nível de fertilidade, temperatura e nível de umidade do solo, sendo os dois últimos fatores os mais importantes. Além disto, o histórico de utilização do herbicida em determinada área também influencia a taxa de decomposição microbiológica dos herbicidas. Em geral, o ambiente solo que favorece altos níveis de atividade microbiológica resulta em reduzida persistência de herbicidas. A degradação microbiológica dos herbicidas pode ocorrer segundo dois caminhos distintos. Primeiro, por meio de uma ação adaptativa da microbiota e, segundo, devido à degradação acidental.

Aplicações repetidas do mesmo princípio ativo numa mesma área podem selecionar uma microbiota específica, devido à utilização como fonte de alimento para crescimento. Devido às vantagens competitivas, muitas vezes determinada população microbiota é beneficiada, havendo rápido crescimento, sobrepondo as outras populações. Com o rápido aumento da população, há degradação mais rápida do herbicida. Esse tipo de degradação microbiológica recebe o nome de ação adaptativa da microbiota.

Na degradação por ação adaptativa da microbiota, inicialmente, a presença de determinado herbicida serve como estímulo para que a microbiota induza a produção de enzimas capazes de degradar a molécula do princípio ativo. A indução da enzima é um processo rápido, ocorrendo na maioria das vezes, em poucos dias. O tempo que vai da indução enzimática até a proliferação da população da microbiota é chamado de fase *lag*. A duração desta fase *lag* pode variar com as condições e com o herbicida, mas tem sido descrita como sendo de cerca de duas semanas para os herbicidas fenólicos. A fase *lag* também tem sido observada para outros herbicidas, como os carbamatos e acetanilidas (Appleby & Dawson, 1994).

O rápido desenvolvimento da microbiota do solo capaz de degradar rapidamente o herbicida é conhecido como “enriquecimento do solo”. Esse enriquecimento pode durar considerável período de tempo, podendo ser, inclusive, superior ao tempo de desaparecimento do herbicida. O “enriquecimento do solo” é fator muito importante para os herbicidas aplicados em

pré-emergência, podendo não ter efeito prático ou efeito limitado para os pós-emergentes. Alguns autores (Leistra & Green, 1990; Radosevich et al., 1997) demonstraram redução no controle de plantas daninhas devido a repetidas aplicações numa mesma área, muito embora os dados da literatura para alguns herbicidas sejam discordantes. A degradação microbiológica acelerada pode ocorrer tanto para aplicações do mesmo herbicida quanto para herbicidas do mesmo grupo químico.

Outra forma de degradação dos herbicidas pela microbiota é a chamada degradação acidental. Contrariamente à ação adaptativa da microbiota, em muitos casos, a microbiota do solo não depende do herbicida como sua maior fonte de alimento, não recebendo vantagem particular nisto. Nesse caso, não há mudança na população da microbiota, e os microrganismos degradam os herbicidas se esses estiverem em seu caminho. Portanto, não há fase *lag*, nem enriquecimento do solo. Esse tipo de degradação é aparentemente comum no caso das triazinas simétricas, uracilas, uréias substituídas e, provavelmente, das sulfoniluréias. Geralmente, os herbicidas que são degradados pela ação adaptativa da microbiota são menos persistentes que os degradados acidentalmente.

Para alguns herbicidas, a relação de microrganismos que são capazes de degradá-los é extensa; por exemplo, acima de 20 espécies de microrganismos podem degradar o 2,4-D (Devine et al., 1993). Melo et al. (1999) descrevem que fungos foram capazes de crescer na presença do pesticida atrazina em meio líquido de batata-dextrose, mas que somente algumas espécies foram capazes de degradar o composto. Esses autores descrevem que os gêneros *Penicillium* sp., *Eupenicillium* sp., *Dermatiacium* sp. foram identificados como responsáveis pela degradação de atrazina, com crescimento abundante de biomassa.

A degradação dos herbicidas, seja microbiológica ou química, é um importante mecanismo que tende a controlar a persistência, a atividade e a movimentação do pesticida no perfil do solo. A taxa de degradação dos pesticidas no solo, em parte, é função da estrutura da molécula, sendo influenciada pelos fatores de solo e clima, os quais variam de local para local e de ano para ano. Logo, a degradação é dependente de vários fatores ambientais que podem afetar tanto a densidade populacional de microrganismos quanto o seu poder de biodegradação. Por isto, os resultados dos estudos de persistência no campo tendem a ser específicos do local e do ano. Por exemplo, Vicari et al. (1994) verificaram que a meia-vida do chlorsulfuron, aplicado a 30 g ha⁻¹, variou de 51 a 149 dias, dependendo do local de estudo, não se observando evidências de acúmulo do produto pela aplicação repetida do mesmo.

Devido às variações inerentes ao local e ano de condução do experimento, os estudos de degradação são conduzidos em laboratório, onde alguns fatores, como temperatura e umidade do solo, podem ser controlados. Por outro lado, o manejo dos solos e dos experimentos de degradação deve

ser cauteloso, evitando alterações na atividade biológica das amostras, pois a microbiota do solo apresenta papel fundamental na degradação de muitos herbicidas (Walker, 1987).

O manejo dos solos a serem utilizados em experimentos de degradação deve ser mínimo, evitando alterar as características de campo. Práticas como secagem do solo ao ar, congelamento e descongelamento ou armazenamento por longos períodos de tempo devem ser evitadas. Esses fatores alteram drasticamente a atividade bioquímica dos solos, devido à inativação das enzimas extracelulares e a mudanças na densidade e na composição da população microbiológica. Resultados de pesquisa apresentados por Walker (1987) demonstram que a massa da microbiota e a degradação microbiológica de herbicidas foi mais acentuada em amostras frescas do que nas amostras do mesmo solo que tinham sido secadas ao ar e reumedecidas. Além disto, a atividade microbiológica dos solos pode ser alterada devido à passagem das amostras em peneira de malha muito fina. Esse procedimento pode destruir os microagregados do solo e, dependendo da malha utilizada, pode excluir a fração areia grossa do solo. A incubação das amostras em laboratório também pode alterar a atividade microbiológica, devido a alteração na produção e no consumo de CO_2 e oxigênio nos recipientes fechados, o que sugere monitoramento da microbiota durante a incubação.

Um dos principais objetivos dos estudos de degradação dos pesticidas é prever o tempo de permanência do seu resíduo no solo. Para agrupar as comparações quantitativas entre os experimentos de degradação em laboratório, têm-se utilizado dados de estudos de cinética de degradação. Devido a sua simplicidade, os resultados são interpretados utilizando cinética de primeira ordem, na qual a taxa de degradação é diretamente proporcional à concentração:

$$dC/dt = -kC \quad (5)$$

onde C é a concentração após o tempo t e k é a taxa de degradação. Um gráfico do logaritmo da concentração versus o tempo fornece uma reta com a inclinação proporcional à taxa de degradação:

$$\ln C = \ln C_o - kt \quad (6)$$

onde C_o é a concentração inicial. Sendo $t_{1/2}$ o tempo necessário para degradar 50 % da concentração inicial, ou seja, sua meia-vida, a equação anterior fornece:

$$t_{1/2} = 0,693/k \quad (7)$$

O conceito de meia-vida é importante para comparar taxas de degradação em diferentes situações; no entanto, esse parâmetro é considerado uma estimativa simplificada, por causa da natureza complexa do solo e das interações entre os pesticidas e o solo. A meia-vida é uma constante que independe da concentração somente para reações cinéticas de primeira ordem, restringindo seu uso apenas para estas condições. Esse parâmetro é também constante somente quando todas as outras condições experimentais permanecem as mesmas. Deve-se evitar a utilização deste parâmetro em condições de campo, devido às grandes variações obtidas nas taxas de dissipação nestas condições.

Silva et al. (1998), estudando a atividade residual do imazaquin e trifluralin no solo, através de bioensaios com milho, verificou que os resíduos de imazaquin provocaram redução no acúmulo de biomassa da parte aérea do milho, praticamente em todas as doses, até 60 dias após aplicação (DAA). Para as doses acima de 180 g ha⁻¹, o efeito fitotóxico foi observado até 90 DAA. Para as raízes, no entanto, o efeito foi mais prolongado e, somente a partir de 120 DAA, a redução no peso deixou de ser observada. Segundo esses autores, o efeito dos resíduos de trifluralin sobre as plantas de milho manifestou-se de forma mais evidente sobre as raízes do que sobre a parte aérea, com redução no crescimento radicular perceptível até os 150 DAA.

Há enorme número de reações químicas possíveis no complexo ambiente solo. A degradação química pode ocorrer por meio de diversas reações, principalmente oxidação, redução e hidrólise. Em geral, temperaturas elevadas e boa umidade do solo facilitam as reações químicas. Além disto, valores extremos de pH podem resultar no aumento da hidrólise de alguns herbicidas. Muitos pesquisadores acreditam que a hidrólise química seja o principal fator de degradação das triazinas simétricas, por meio da eliminação do átomo de cloro da molécula de triazina. A hidrólise tem sido considerada o principal método de degradação das sulfoniluréias (Smith, 1995). A hidrólise do herbicida flazasulfuron em diferentes valores de pH e temperatura mostrou-se dependente da temperatura e do pH, seguindo modelo de primeira ordem (Oliveira et al., 2005). Segundo estes autores, a meia-vida do herbicida em solução aquosa variou de 0,67 hora a 35°C e pH 3 a 167,4 horas a 25°C e pH 5.

Além da degradação microbiológica e química, a absorção e a metabolização dos produtos pelas plantas daninhas e cultivadas também reduzem os resíduos de herbicidas no solo. Quando absorvidos por plantas resistentes, os herbicidas podem ser armazenados ou metabolizados, mas comumente conjugados com glicosídeos e peptídeos (Shea, 1985). Esse é o metabolismo que as clorotriazinas sofrem em milho, cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.), capim-massambará (*Sorghum halepense* L. Pers.) e grama-seda

(*Cynodon dactylon* L. Pers.). No entanto, a conjugação pode não se constituir como método de degradação definitivo, pois herbicidas conjugados podem quebrar hidroliticamente, sendo liberados durante a digestão ou decomposição das plantas (Shea, 1985).

Além dos processos naturais citados acima, a degradação dos herbicidas no solo pode ser acelerada utilizando-se processos que aumentem a atividade microbiana no solo, como adição de matéria orgânica e fertilizantes, manejo do teor de umidade, pH e temperatura do solo, aração profunda e a utilização de microrganismos adaptados (bioremediação).

A adição de matéria orgânica e fertilizantes aumenta a atividade biológica dos solos, aumentando a degradação dos herbicidas. A matéria orgânica também cataliza a degradação não-biológica de herbicidas como as clorotriazinas, por aumentar a fonte de nucleófilos e superfícies ácidas para adsorção hidrolítica. A adição de pequenas quantidades de composto de palha de arroz e fertilizante N-P-K reduz a fase *lag* de degradação do 2,4-D, MCPA e tiobencarb. Por outro lado, a adição de grandes quantidades de composto pode reduzir a degradação, seja pela alta adsorção dos herbicidas ao material orgânico ou devido à abundante fonte de carbono, preferencialmente utilizada pelos microrganismos, em detrimento do resíduo de herbicida (Shea, 1985).

A atividade microbiológica é regulada pelas condições de solo, particularmente conteúdo de água, temperatura e pH. Apesar de as condições requeridas para ótima atividade microbiológica não serem as mesmas para todas as espécies, a atividade de muitos organismos é maior quando o teor de umidade do solo é 50 a 75% da capacidade de campo, temperatura em torno de 25 a 35°C e valores de pH próximos do neutro (Shea, 1985).

Adicionalmente ao efeito do crescimento microbiológico, a modificação do pH pode influenciar a degradação não-biológica dos herbicidas, como, por exemplo, das clorotriazinas, que são degradadas primariamente pela hidrólise. No entanto, aumentos nos valores de pH do solo diminuem a hidrólise, aumentando a persistência destes herbicidas. Como a adsorção das clorotriazinas diminui com o aumento do pH, também aumentam sua disponibilidade e o movimento no solo, aumentando o potencial para maior fitotoxicidade e contaminação de águas subterrâneas. Por outro lado, a adição de fertilizantes na forma ácida, como sulfato ferroso, gesso, nitrato de amônio e matéria orgânica ácida tende a promover a degradação das clorotriazinas no solo (Shea, 1985).

A aração profunda é uma técnica que visa remover o resíduo ativo do herbicida da zona do sistema radicular das plantas. O cultivo tem o efeito de diluir o nível do resíduo no solo, sendo bastante efetivo para os herbicidas de pouca ou nenhuma mobilidade no solo. Cultivos sucessivos podem reduzir o nível de resíduo na superfície do solo, devido ao aumento na degradação não-biológica, como fotodecomposição e volatilização. A aração profunda é mais efetiva particularmente para os herbicidas que agem

na germinação das sementes, especificamente nas raízes e na parte aérea de plântulas, como os tiocarbamatos, acetanilínicos e dinitroanilinas (Shea, 1985). Esse processo de degradação pode ser considerado somente como solução temporária, pois muitos processos de degradação diminuem com a profundidade do solo.

4.4 Volatilização

Volatilização é o processo pelo qual as moléculas dos herbicidas passam do estado líquido para a forma de vapor, podendo se perder para a atmosfera. Esse processo é outra fonte significativa de perda de herbicidas, sendo função da pressão de vapor e das propriedades químicas do produto, como estrutura e peso molecular. Para alguns herbicidas, esse processo pode ser tão intenso que, depois de sua aplicação, há necessidade de imediata incorporação ao solo, para que não se percam substancialmente na forma de vapor para a atmosfera.

Em geral, herbicidas com pressão de vapor maior que 10^{-4} mmHg podem estar sujeitos a perdas por volatilização (Rodrigues & Almeida, 1998). Somado a isto, a menor solubilidade em água pode promover volatilização de compostos com baixos valores de pressão de vapor. Esse processo pode ser intensificado ou reduzido em função, também, da temperatura ambiente, da intensidade dos ventos e do teor de água no solo. Devido às variações nas condições climáticas, é comum encontrar diferentes taxas de volatilização para um mesmo herbicida. Isto também explica as maiores perdas por volatilização de um herbicida em clima tropical, comparado com o temperado.

A elevação da temperatura na superfície do solo intensifica a perda por volatilização dos herbicidas, especialmente quando combinada com alta umidade do solo. Da mesma forma, a intensificação dos ventos sobre a superfície tende a favorecer a volatilização pelo arrastamento dos vapores que se formam, reduzindo, assim, a sua concentração nas camadas mais próximas ao solo.

Herbicidas mais voláteis tendem a persistir menos, apresentando, portanto, menor efeito residual no solo. Por outro lado, elevada volatilização significa escape mais fácil para a atmosfera e, possivelmente, sua transferência para outro meio. De qualquer modo, em geral, um herbicida com elevada pressão de vapor está menos sujeito a causar contaminação no solo do que outro de menor pressão de vapor. Um herbicida volátil, quando incorporado ao solo, pode persistir por mais tempo do que quando deixado na superfície do solo.

A maior volatilização dos herbicidas lipossolúveis aplicados em solo úmido deve-se à ocupação dos sítios de adsorção dos colóides do solo pelas moléculas de água. Isto resulta em mais moléculas de herbicida na solução do solo disponíveis para perdas por volatilização.

Herbicidas do grupo tiocarbamatos, trifluralin e algumas dinitroanilinas estão sujeitos à volatilização. Para esses herbicidas e para os de baixa solubilidade, uma ligeira incorporação após a aplicação reduz as perdas e aumenta sua eficiência.

4.5 Escoamento superficial (*runoff*)

O movimento dos herbicidas na superfície do solo, de áreas tratadas para áreas não tratadas, após chuvas pesadas com a enxurrada, é chamado de *runoff*. Este processo afeta com grande intensidade os herbicidas aplicados diretamente ao solo, mesmo porque esses são, geralmente, aplicados ao solo exposto diretamente às intempéries, antes ou logo após o plantio da cultura (Pires et al., 1995).

O herbicida removido pode estar na solução ou adsorvido às partículas do solo. Portanto, fatores que favorecem a erosão, como, por exemplo, a utilização incorreta do manejo do solo, ocasionam perdas dos herbicidas por escoamento superficial. Além destes fatores, a natureza e a dose das aplicações podem afetar a quantidade do produto removido.

A erosão do solo causa sérios problemas à exploração agropecuária, não só pela elevação dos custos finais de produção, mas também por promover a poluição dos recursos hídricos e a redução da capacidade de armazenamento de reservatórios, devido à sedimentação, à redução do potencial de geração de energia elétrica, à elevação dos custos de tratamento de água, além do aumento dos custos de drenagem dos cursos e reservatórios de água (Silva & Pruski, 1997). Bertoni & Neto (1990) demonstraram que, somente no Brasil, são perdidos, devido à erosão, 600 milhões de toneladas de solo agrícola por ano, o que corresponde a uma perda de nutrientes da ordem de 1,5 bilhão de dólares. Além disto, estudos realizados nos Estados Unidos indicam que 80% do volume do herbicida atrazina aplicado nas lavouras é removido pela enxurrada (Backer & Mickelson, 1994). Esse resultado indica o potencial de contaminação deste processo, pois a maior parte do abastecimento de água nos meios rural e urbano, no Brasil, utiliza águas superficiais.

Um aspecto importante na conservação dos recursos naturais solo e água está relacionado com a proteção da superfície do solo. A cobertura do solo com plantas (cobertura viva) ou com resíduos (cobertura morta) atua como o principal fator de proteção do solo contra o impacto das gotas de chuva. O aumento da porcentagem de cobertura da superfície do solo reduz o tempo para a formação e a velocidade da enxurrada (Carvalho et al., 1990) e, conseqüentemente, a erosão, avaliada pelas perdas de solo e de água (Amado et al., 1989).

O método de preparo do solo é a operação que mais diretamente afeta a sua desagregação e a manutenção ou incorporação de restos vegetais na superfície (Castro et al., 1993). Além disto, o preparo intensivo do solo favorece a formação de camadas compactadas, que, reduzindo a infiltração,

aumentam o volume de enxurrada e, por conseguinte, as perdas por erosão, além de reduzir o volume de solo explorado pelas raízes das culturas.

Com o objetivo de reduzir os problemas ambientais oriundos da agricultura intensiva, sobretudo no que diz respeito à erosão, várias práticas conservacionistas têm sido avaliadas. O plantio direto, que consiste na semeadura diretamente sobre a palhada da cultura anterior ou de plantas cultivadas para esse fim, além de plantas daninhas previamente dessecadas, apresenta-se como uma técnica promissora. Esse sistema de cultivo apresenta uma série de vantagens em relação ao sistema convencional, entre as quais a redução dos custos variáveis de produção, a melhoria da qualidade do solo e a possibilidade de reduzir o problema da erosão (Cabezas, 1998; Derpsch, 1997), devido à maior cobertura e ao menor revolvimento do solo.

Os atributos de solo relacionados com a infiltração, com o escoamento superficial, com a retenção e movimento da água e de solutos e a degradação de pesticidas no solo são dinâmicos e fortemente influenciados pelo sistema de manejo (Potter et al., 1995; Derpsch, 1997; Scapini et al., 1998), o que requer o seu monitoramento ao longo do tempo. Quando comparado com o convencional, o plantio direto tem vários efeitos benéficos, entre os quais o aumento da retenção de água (Derpsch et al., 1991), da infiltração (Potter et al., 1995; Gerard et al., 1988; Cassel et al., 1995), da estabilidade de agregados na camada superficial (Derpsch et al., 1991) e a menor temperatura com menores amplitudes devido à cobertura morta do solo (Lal, 1993; Derpsch, 1997). A consequência direta disto é a redução do escoamento superficial e da erosão do solo.

A condutividade hidráulica do solo saturado tende a ser maior no sistema de plantio direto, o que favorece a infiltração de água para a zona das raízes, mas podendo facilitar também a lixiviação de agroquímicos, sobretudo via fluxo preferencial por macroporos e por orifícios abertos pela mesofauna (Derpsch et al., 1991; Singh & Kanwar, 1991). Por isto, a preocupação de alguns autores (Fawcett, 1997; Luchiari Jr. et al., 1997) com o maior risco de contaminação das águas subterrâneas nos sistemas de produção conservacionistas, entre os quais o plantio direto. Todavia, os resultados de pesquisa são ambíguos. Fawcett (1997) afirma que, no sistema de plantio direto, a lixiviação de pesticidas é menor, devido à maior atividade degradante dos microorganismos, à maior adsorção pela matéria orgânica da camada superficial do solo e ao fluxo preferencial, que deixa passar água que não carrega pesticidas. Luchiari Jr. et al. (1997) afirmam que, para algumas moléculas, a lixiviação abaixo da zona das raízes ocorre com maior frequência nos sistemas de produção conservacionistas enquanto Lal (1993) aponta para uma maior incidência de doenças e maior dependência do sistema de plantio direto de agroquímicos. Derpsch et al. (1991) afirmam que a ocorrência de doenças tende a reduzir com o tempo e que a quantidade de pesticidas é a mesma utilizada no sistema convencional (Derpsch et al., 1991; Fawcett, 1997).

Verifica-se que somente conhecendo e entendendo os processos que afetam o comportamento e o destino dos herbicidas no ambiente, pode-se obter maior eficiência de utilização dos produtos, com menor risco de contaminação ambiental.

Referências

- Abernathy, J.R., Relationship of soil mobility and bio-persistence of herbicides to surface and ground water interception. In: *Intensive course on the activity, selectivity, behavior, and fate of herbicides in plants and soils*. West Lafayette, USA: Purdue University, Departments of Horticulture, Agronomy, Botany and Plant Pathology, and Forestry and Natural Resources, p. 508–531, 1994.
- Ahrens, W.H. (Ed.), *Herbicide Handbook*. 7a edição. Champaign, EUA: WSSA, 1994. 352 p.
- Alves, M.E. & Lavorenti, A., Point of zero salt effect: Relationships with clay mineralogy of representative soils of the São Paulo State. *Pedosphere*, 15:545–553, 2005.
- Amado, T.J.C.; Cogo, N.P. & Levien, R., Eficácia relativa do manejo de resíduo cultural de soja na redução das perdas de solo por erosão hídrica. *Rev Bras Cienc Solo*, 13:151–157, 1989.
- Appleby, A.P. & Dawson, J.H., Microbial and non-microbial breakdown of herbicides in soil. In: *Intensive course on the activity, selectivity, behavior, and fate of herbicides in plants and soils*. West Lafayette, USA: Purdue University, Departments of Horticulture, Agronomy, Botany and Plant Pathology, and Forestry and Natural Resources, p. 446–462, 1994.
- Backer, J.L. & Mickelson, S.K., Application technology and best management practices for minimizing herbicide runoff. *Weed Technol*, 8:862–869, 1994.
- Bailey, G.W. & White, J.L., Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. In: *Residue Review, The Triazines Herbicides*. New York, USA: Springer Verlag, v. 32, p. 29–92, 1970.
- Barizon, R.R.M.; Lavorenti, A.; Regitano, J.B.; Prata, F. & Tornisielo, V.L., Simulação do transporte e da sorção de imazaquin em colunas de solo. *Rev Bras Ci Solo*, 30:615–623, 2006.
- Bertoni, J. & Neto, F.L., *Conservação do Solo*. São Paulo, SP: Ícone, 1990. 335 p.
- Beyer, E.M.; Brown, H.M. & Duffy, M.J., Sulfonylurea herbicide soil reactions. In: *Proceedings of British Crop Protection Conference – Weeds*. Pulborough, UK: British Crop Protection Council, v. 2, p. 531–540, 1987.

- Blair, A.M. & Martin, T.D., A review of the activity fate and mode of action of sulfonylurea herbicides. *Pestic Sci*, 22:195-219, 1988.
- Blanco, H.G.; Novo, M.C.S.; Santos, C.A.L. & Chiba, S., Persistência do herbicida metribuzin em solos cultivados com soja. *Pesq Agropec Bras*, 18:1073-1084, 1983.
- Brady, N.C. & Weil, R.R., *The nature and properties of soils*. 11a edição. Upper Saddle River, EUA: Prentice Hall, 1996. 740 p.
- Buser, H.R., Atrazine and other s-triazine herbicides in lakes and in rain in Switzerland. *Environ Sci Technol*, 24:1049-1058, 1990.
- Cabezas, W.A.R.L., Comportamento de adubos nitrogenados em clima e solo de cerrado. *Revista Plantio Direto*, 45:52-60, 1998.
- Carvalho, F.L.C.; Cogo, N.P. & Levien, R., Eficácia relativa de doses e formas de manejo de resíduo cultural de trigo na redução da erosão hídrica do solo. *R Bras Ci Solo*, 14:227-234, 1990.
- Cassel, D.K.; Raczkowski, C.W. & Denton, H.P., Tillage effects on corn production and soil physical conditions. *Soil Sci Soc Am J*, 59:436-1443, 1995.
- Castro, O.M.; Lombardi Neto, F.; De Maria, I.C. & Dechen, S.C.F., Evolução das perdas de solo e água em latossolo roxo cultivado com milho e soja sob diferentes sistemas de preparo. In: *Programas e Resumos do 24º Congresso Brasileiro de Ciência do Solo*. Goiânia, GO: SBCS, p. 89-90, 1993.
- Derpsch, R., O meio ambiente e o plantio direto. In: Saturnino, H.M. & Landers, J.N. (Eds.), *Agricultura sustentável*. Goiânia, GO: EMBRAPA-SPI, p. 29-48, 1997.
- Derpsch, R.; Roth, C.H.; Sidiras, N. & Kopke, U., Comparação entre diferentes métodos de preparo do solo. In: Derpsch, R.; Roth, C.H.; Sidiras, N. & Kopke, U. (Eds.), *Controle da erosão no Paraná, Brasil: Sistemas de cobertura do solo, plantio direto e preparo conservacionista do solo*. Londrina, PR: IAPAR/Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit, p. 71-116, 1991.
- Devine, M.D.; Duke, S.O. & Fedtke, C., *Physiology of Herbicide Action*. Englewood Cliffs, EUA: Prentice-Hall, 1993. 441 p.
- Don Wauchope, D.; Yeh, S.; Linders, J.B.H.J.; Kloskowski, R.; Tanaka, K.; Rubin, B.; Katayama, A.; Kordel, W.; Gerstl, Z.; Lane, M. & Unsworth, J.B., Review: Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Manag Sci*, 58:419-445, 2002.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, *Normas e Critérios para Levantamentos Pedológicos*. Rio de Janeiro, RJ: Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos, 1989. 94 p.

- Fawcett, R.S., Influence of the no-till system on drinkability of water; consequences on water treatment and availability of water. In: *Anais do 2º Seminário Internacional do Sistema Plantio Direto*. Passo Fundo, RS, p. 3-10, 1997.
- Ferreira, J.A.; Martin-Neto, L.; Vaz, C.M.P. & Regitano, J.B., Sorption interactions between imazaquin and a humic acid extracted from a typical brazilian oxisol. *J Environ Qual*, 31:1665-1670, 2002.
- Fontes, M.P.F.; Camargo, O.A. & Sposito, G., Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Sci Agr*, 58:627-646, 2001.
- Fruhstorfer, P.; Schneider, R.J.; Weil, L. & Niessener, R., Factors influencing the adsorption of atrazine on montmorillonitic and kaolinitic clays. *Sci Total Environ*, 138:317-328, 1993.
- Gamble, D.S.; Bruccoleri, A.G.; Lindsay, E.; Langford, C.H. & Leys, G.A., Chlorothalonil in a quartz sand soil: speciation and kinetics. *Environ Sci Technol*, 34:120-124, 2000.
- Gerard, C.J.U.P.; Bordovsky, D.; Gerik, T.; Hons, F. & Matocha, J., Conservation tillage effects on soil physical properties. In: Hons, F. (Ed.), *Conservation Tillage in Texas*. College Station, EUA: Texas Agricultural Experiment Station, p. 84, 1988.
- Gerstl, Z., An update on the K_{oc} concept in regard to regional scale management. *Crop Prot*, 19:643-648, 2000.
- Gonese, J.U. & Weber, J.B., Herbicide rate recommendations: soil parameter equations vs. registered rate recommendations. *Weed Technol*, 12:235-242, 1998.
- Graveel, J.G. & Turco, R.F., Factors affecting mobility of pesticides in soil. In: *Intensive course on the activity, selectivity, behavior, and fate of herbicides in plants and soils*. West Lafayette, EUA: Purdue University, Departments of Horticulture, Agronomy, Botany and Plant Pathology, and Forestry and Natural Resources, p. 464-507, 1994.
- 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, EUA: Soil Science Society of America, p. 79-101, 1990.
- Guimarães, G.L., Impactos ecológicos do uso de herbicidas. In: *Anais do Simpósio: Manejo Integrado de Plantas Daninhas em Hortaliças*. Botucatu, SP: UNESP, p. 121-141, 1992.
- Hassett, J.J. & Banwart, W.L., The sorption of nonpolar organics by soils and sediments. In: Sawhney, B.L. & Brown, K. (Eds.), *Reactions and movement of organic chemicals in soils*. Madison, EUA: Soil Science Society of America, v. 22 de *Special Publication*, p. 31-44, 1989.

- Hatzios, K.K. (Ed.), *Herbicide Handbook*. 7a edição. Lawrence, EUA: WSSA, 1998. P. 102 - supplement.
- Hyun, S. & Lee, L.S., Factors controlling sorption of prosulfuron by variable-charge soils and model sorbents. *J Environ Qual*, 33:1354–1361, 2004.
- Hyun, S.; Lee, L.S. & Rao, P.S.C., Significance of anion exchange in pentachlorophenol sorption by variable-charge soils. *J Environ Qual*, 32:966–976, 2003.
- Inoue, M.H.; Oliveira Jr., R.S.; Regitano, J.B.; Tormenta, C.A.; Constantín, J. & Tornisielo, V.L., Sorption-desorption of atrazine and diuron in soils from southern Brazil. *J Environ Sci Heal B*, 41:605–621, 2006.
- Johnston, C.T.; de Oliveira, M.F.; Teppen, B.J.; Sheng, G. & Boyd, S.A., Spectroscopic study of nitroaromatic-smectite sorption mechanisms. *Environ Sci Technol*, 35:4767–4772, 2001.
- Johnston, C.T.; Sheng, G.; Teppen, B.J.; Boyd, S.A. & de Oliveira, M.F., Spectroscopic study of dinitrophenol herbicide sorption on smectite. *Environ Sci Technol*, 36:5067–5074, 2002.
- Karickhoff, S.W., Semi-empirical estimation of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 10:833–846, 1981.
- Khakural, B.R.; Robert, P.C. & Koskinen, W.C., Runoff and leaching of alachlor under conventional and soil-specific management. *Soil Use Manage*, 10:158–164, 1994.
- Killeen, S., Development and use of environmental quality standards (EQSs) for priority pesticides. *Pestic Sci*, 49:191–195, 1997.
- Kolpin, D.W.; Kalkhoff, S.J.; Goolsby, D.A.; Sneek-Fahrer, D.A. & Thurman, E.M., Occurrence of selected herbicides and herbicide degradation products in Iowa's ground water. *Ground Water*, 35:679–688, 1997.
- Koskinen, W.C. & Clay, S.A., Factors affecting atrazine fate in North Central U. S. soils. *Rev Environ Contam Toxicol*, 151:117–165, 1997.
- Koskinen, W.C. & Harper, S.S., The retention process: mechanisms. In: Cheng, H.H. (Ed.), *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling*. Madison, EUA: Soil Science Society of America, p. 51–77, 1990.
- Laabs, V.; Amelung, W.; Pinto, A. & Zech, W., Fate of pesticides in tropical soils of Brazil under field conditions. *J Environ Qual*, 31:256–268, 2002.
- Lal, R., Role of no-till farming in sustainable agriculture in the tropics. In: *Anais do Encontro Latino Americano sobre Plantio Direto na Pequena Propriedade*. Ponta Grossa, PR: IAPAR, p. 29–62, 1993.

- Lavorenti, A.; Rocha, A.A.; Prata, F.; Regitano, J.B.; Tornisielo, V.L. & Pinto, O.B., Comportamento do diclosulam em amostras de um latossolo vermelho distroférico sob plantio direto e convencional. *Rev Bras Cienc Solo*, 27:183–190, 2003.
- 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. *Environ Sci Technol*, 24:654–661, 1990.
- Leistra, M. & Green, R.E., Efficacy of soil-applied pesticides. In: Cheng, H.H. (Ed.), *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling*. Madison, EUA: Soil Science Society of America, p. 401–428, 1990.
- Luchiar Jr., A.; Toledo, L.G.D. & Ferreira, C.J.A., Influência das atividades agrícolas na qualidade das águas superficiais e subterrâneas. In: *Anais do 2º Seminário Internacional do Sistema Plantio Direto*. Passo Fundo, RS, p. 11–23, 1997.
- Made Anon, W.S.I.; Shiusawa, S.; Sasao, A.; Sakai, K. & Sato, H., Soil parameters maps using real-time soil spectrometer. In: *Proceedings of 5th International Conference on Precision Agriculture*. Madison, EUA: ASA-CSSA-Soil Science Society of America, p. 17, 2000.
- Mangels, G., Behavior of the imidazolinone herbicides in soil – a review of literature. In: Shanner, D.L. & O'Connor, S.L. (Eds.), *The imidazolinone herbicides*. Boca Raton, EUA: CRC PRes, p. 191–209, 1991.
- Martin-Neto, L.; Traghetta, D.G.; Vaz, C.M.P.; Crestana, S. & Sposito, G., On the interaction mechanisms of atrazine and hydroxyatrazine with humic substances. *J Environ Qual*, 30:520–525, 2001.
- Melo, I.S.; Silva, C.M.M.S.; Fay, E.F.; Monteiro, R.R. & Rosamiglia, A.C., *Degradação de atrazina por fungos filamentosos*. Boletim de Pesquisa, EMBRAPA Meio Ambiente, Jaguariúna, SP, 1999. 24 p.
- Oliveira, M.F., *Adsorção, lixiviação e persistência de flumioxazin e metribuzin em diferentes solos*. Dissertação – mestrado em fitotecnia, Departamento de Fitotecnia, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1995.
- Oliveira, M.F., *Retenção dos herbicidas flazasulfuron e imazaquin em solos de diferentes classes e hidrólise do flazasulfuron em diferentes valores de pH e temperatura*. Tese – doutorado em produção vegetal, Departamento de Fitotecnia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, RJ, 1998.
- Oliveira, M.F.; Colonna, I.; Prates, H.T.; Mantovani, E.C.; Gomide, R.L. & Oliveira Jr., R.S., Sorção do herbicida imazaquin em latossolo sob plantio direto e convencional. *Pesq Agropec Bras*, 39:787–793, 2004.

- Oliveira, M.F.; Prates, H.T. & Sans, L.M.A., Sorção e hidrólise do herbicida flazasulfuron. *Planta Daninha*, 23:101–113, 2005.
- Oliveira Jr., R.S., *Relação entre propriedades químicas e físicas do solo e sorção, desorção e potencial de lixiviação de herbicidas*. Tese – doutorado em fitotecnia (produção vegetal), Departamento de Fitotecnia, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1998.
- Oliveira Jr., R.S.; Koskinen, W.C.; Ferreira, F.A.; Khakural, B.R.; Mulla, D.J. & Robert, P.C., Spatial variability of imazethapyr sorption in soil. *Weed Sci*, 47:243–248, 1999.
- Peixoto, M.F.S.P.; Lavorenti, A.; Regitano, J.B.; Tornisielo, V.L.; Peixoto, C.P.; Sampaio, L.S.V. & Peixoto, H.S.V.R., Remobilization of ¹⁴C-atrazine bound residues in fulvic acids. *Cienc Rural*, 35:340–346, 2005.
- Pires, N.M.; Oliveira Jr., R.S.; Paes, J.M.V. & Silva, E., *Avaliação do impacto ambiental causado pelo uso de herbicidas*. Boletim Técnico SIF, Sociedade de Investigações Florestais, Viçosa, MG, 1995. 22 p.
- Potter, K.N.; Torbert, H.A. & Morrison Jr., J.E., Tillage and residue effects on infiltration and sediment losses on vertisols. *Transactions of the ASAE*, 38:1414–1419, 1995.
- Radosevich, S.; Holt, J. & Ghersa, C., *Weed Ecology: implications for management*. 2a edição. New York, EUA: John Wiley & Sons, 1997. 589 p.
- Rao, P.S.C. & Wagenet, R.J., Spatial variability of pesticides in field soils: methods for data analysis and consequences. *Weed Sci*, 33:18–24, 1985.
- Regitano, J.B.; Koskinen, W.C. & Sadowsky, M.J., Influence of soil aging on sorption and bioavailability of simazine. *J Agric Food Chem*, 54:1373–1379, 2006.
- Reichardt, K., *Dinâmica da matéria orgânica e da energia em ecossistemas*. 2a edição. Piracicaba, SP: USP/ESALQ, 1996. 505 p.
- Resende, M., *Pedologia*. 6a edição. Viçosa, MG: Imprensa Universitária da UFV, 1990. 100 p.
- Ritter, W.F., Pesticide contamination of ground water in the United States – a review. *J Environ Sci Heal B*, 25:1–29, 1990.
- Rodrigues, B.N. & Almeida, F.S., *Guia de Herbicidas*. 4a edição. Londrina, PR: Ed. dos autores, 1998. 647 p.
- Santos, G.A. & Camargo, F.A.O., *Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais*. Porto Alegre, RS: Genesis, 1999. 508 p.
- Scapini, C.A.; Reinert, D.J.; Silva, V.R. & Zanette, A., Evolução da estabilidade estrutural de solo degradado por dois anos de preparo convencional e plantio direto contínuo. In: *Anais da 12ª Reunião Brasileira de Manejo e Conservação do Solo e da Água*. Fortaleza, CE, p. 177–178, 1998.

- Schwarzenbach, R.P.; Gschwend, P.M. & Imboden, D.M., *Environmental organic chemistry*. New York, EUA: John Wiley & Sons, 1992. 657 p.
- Shea, P.J., Detoxification of herbicide residues in soil. *Weed Sci*, 33:33-41, 1985.
- Silva, A.A.; Oliveira Jr., R.S. & Filho, J.E.C., Avaliação da atividade residual no solo de imazaquin e trifluralin através de bioensaios com milho. *Acta Scientiarum*, 20:291-295, 1998.
- Silva, D.D. & Pruski, F.F., *Recursos hídricos e desenvolvimento sustentável da agricultura*. Viçosa, MG: MMA, SRH, ABEAS, UFV, Departamento de Engenharia Agrícola, 1997. 252 p.
- Silva, M.L.N.; Curi, N.; Marques, J.J.G.S.M.; Guilherme, L.R.G. & Lima, J.M., Ponto de efeito salino nulo e suas relações com propriedades mineralógicas e químicas de latossolos brasileiros. *Pesq Agropec Bras*, 31:663-671, 1996.
- Singh, P. & Kanwar, R.S., Preferential solute transport through macropores in large undisturbed saturated soil columns. *J Environ Qual*, 20:295-300, 1991.
- Smith, A.E., Review of analytical methods for sulfonylurea herbicides in soil. *J Environ Anal Chem*, 59:97-106, 1995.
- Stevenson, F.J., *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. New York, EUA: Interscience, 1982. 418 p.
- Vicari, A.; Catizone, P. & Zimdahl, R.L., Persistence and mobility of chlor-sulfuron and metsulfuron under different soil and climatic conditions. *Weed Res*, 34:147-155, 1994.
- Wagenet, R.J. & Rao, P.S.C., Modelling pesticide fate in soils. In: Cheng, H.H. (Ed.), *Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling*. Madison, EUA: Soil Science Society of America, p. 351-399, 1990.
- Walker, A., Herbicide persistence in soil. *Rev Weed Sci*, 3:1-17, 1987.
- Werkheiser, W.O. & Anderson, S.J., Effect of soil properties and surfactant on primisulfuron sorption. *J Environ Qual*, 25:809-814, 1996.