



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

Centro de Ciências Agrárias

Departamento de Solos e Engenharia Rural

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DO HERBICIDA HEXAZINONA  
UTILIZANDO O  $\text{TiO}_2$  EM ARGISSOLO E LATOSSOLO**

**Kalline de Almeida Alves Carneiro**

**AREIA – PB**

**FEVEREIRO – 2015**

Ficha Catalográfica Elaborada na Seção de Processos Técnicos da  
Biblioteca Setorial do CCA, UFPB, Campus II, Areia – PB.

C289f Carneiro, Kalline de Almeida Alves.  
Fotodegradação catalítica do herbicida hexazinona utilizando o  $\text{TiO}_2$  em argissolo e latossolo / Kalline de Almeida Alves Carneiro. - Areia: UFPB/CCA, 2015.  
132 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Centro de Ciências Agrárias.  
Universidade Federal da Paraíba, Areia, 2015.  
Bibliografia.  
Orientadora: Lucina Rocha Sousa.

1. Solo – Aspectos edáficos 2. Fotodegradação catalítica – Hexazinona 3.  
Fotocatálise – Herbicida I. Sousa, Lucina Rocha (Orientadora) II. Título.

UFPB/CCA CDU: 544.526.2:631.4(043.3)

**KALLINE DE ALMEIDA ALVES CARNEIRO**

**FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DO HERBICIDA HEXAZINONA  
UTILIZANDO O TiO<sub>2</sub> EM ARGISSOLO E LATOSSOLO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para a obtenção do título de “Mestre em Ciência do Solo”. Área de concentração: Ciclos Biogeoquímicos em Agroecossistemas.

Orientadores: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lucina Rocha Sousa

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vânia da Silva Fraga

Areia, PB

Fevereiro – 2015

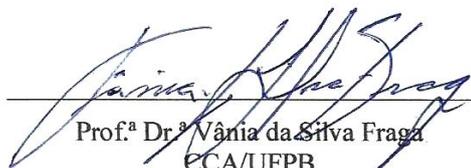
**KALLINE DE ALMEIDA ALVES CARNEIRO**

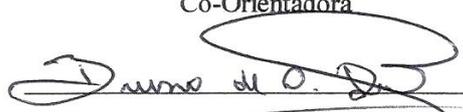
**FOTODEGRADAÇÃO CATALÍTICA DO HERBICIDA HEXAZINONA  
UTILIZANDO O TiO<sub>2</sub> EM ARGISSOLO E LATOSSOLO**

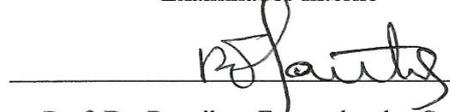
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para a obtenção do título de “Mestre em Ciência do Solo”. Área de concentração: Ciclos Biogeoquímicos em Agroecossistemas.

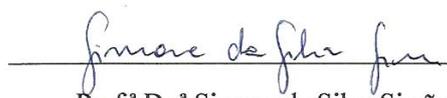
Aprovada em 09 de Fevereiro de 2015

**BANCA EXAMINADORA**

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vânia da Silva Fraga  
CCA/UEPB  
Co-Orientadora

  
Prof. Dr. Bruno de Oliveira Dias  
CCA/UEPB  
Examinador Interno

  
Prof. Dr. Roseilton Fernandes dos Santos  
CCA/UEPB  
Examinador Interno

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Simone da Silva Simões  
PPGCTA/CCT/UEPB  
Examinador Externo

*Sem sonhos a vida não tem brilho.  
Sem metas os sonhos não têm alicerces.  
Sem prioridades, os sonhos não se tornam reais.  
Sonhe, trace metas, estabeleça prioridades e corra riscos para executar seus sonhos.  
Melhor é errar por tentar do que errar por omitir.  
Augusto Cury.*

*Não Temas, porque eu sou contigo; não te assombres, porque eu sou teu Deus: eu te esforço, e te ajudo, e te sustento com a destra da minha justiça.*  
*(Isaías 41:10)*

## **DEDICATÓRIA**

### **Aos meus pais**

Emanoel Messias Alves Carneiro e Selma de Almeida Alves Carneiro e ao meu avô Nelson Carneiro (*In Memoriam*)

Meus queridos pais são meus tesouros, meu tudo, conselheiros, amigos, parceiros para todas as horas, sempre apoiaram meus desafios, sonhos, compreenderam os momentos difíceis que passei para alcançar meus objetivos, sempre valorizaram a importância do meu trabalho, vibraram com minhas vitórias e sempre me amaram. Mesmo com todos meus estresses acadêmicos me acalmavam com todo amor que tinham nos seus corações dados por Cristo. Jamais me esquecerei das palavras do meu pai que tanto amo, o qual com seu sorriso, carinho e abraço contagiante sempre ao retornar para minha casa depois de um dia de luta, às vezes triste, ele dizia a mim, minha filha a batalha é árdua sempre insista, persista e nunca desista, isso foi fundamental para que vencesse sempre os desafios ao longo de todo mestrado. Meu amado Avô Nelson Carneiro (*In Memoriam*), homem de grande sabedoria, o qual me aconselhava para que sempre eu lutasse pelos meus sonhos e buscasse dias melhores para minha vida e a vida da minha família.

## AGRADECIMENTOS

Não poderia expressar o mais profundo agradecimento primeiramente ao meu Deus, pela existência da natureza em toda sua complexidade e por me conceder saúde para concretizar meus sonhos. A todos àqueles que participaram de uma etapa particularmente de imensa importância na minha vida, os quais me apoiaram nesta longa caminhada e contribuíram para a realização deste trabalho que só foi possível graças à colaboração de forma efetiva da instituição de ensino, dos vários profissionais, amigos e familiares, aos quais deixo minha gratidão, reconhecimento e carinho.

À Universidade Federal da Paraíba - UFPB, através do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade de cursar e concluir o Mestrado em Ciência do Solo. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de recursos que permitiram a realização desse trabalho.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Lucina Rocha Sousa, meus sinceros agradecimentos pela orientação, ensinamentos, amizade e paciência ao longo de todo o trabalho, assim como acolhimento na realização do estágio de docência e ajuda nos momentos de dúvidas.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Vânia da Silva Fraga pelo apoio, por ter cedido o Laboratório de Matéria Orgânica do Departamento de Solos e Engenharia Rural da UFPB e por todos os ensinamentos e co-orientação.

Ao Prof. Dr. Roseilton Fernandes dos Santos por todos os ensinamentos práticos nas coletas e caracterização dos solos, pela disponibilidade e amizade.

Ao Prof. Dr. José Luiz Rufino pelos ensinamentos e apoio no estudo e funcionamento do HPLC e amizade.

Ao Prof. Dr. Adailson Pereira de Souza por ter cedido o Laboratório de Biotecnologia do Solo e da Água do Departamento de Solos e Engenharia Rural da UFPB.

Ao Prof. Dr. Walter Esfrain Pereira pela atenção e ensinamentos nos programas estatísticos.

Ao Instituto Nacional do SemiÁrido (INSA) pelo acesso às medidas de DRX.

Ao Prof. Dr. Marcus José Sasaki do Departamento de Física da UFC por ter cedido o Laboratório de Raios X para as análises de FRX e DRX.

Ao Prof. Dr. Ricardo Romão Guerra por ter cedido o Laboratório de Reprodução Animal pela disponibilidade do microscópio óptico.

Ao Prof. Dr. Guttemberg da Silva pela contribuição do aprendizagem para o georreferenciamento das áreas em estudo.

Ao Pesquisador Dr. Vegner pela paciência, dedicação e pelos conhecimentos adquiridos com ele na área de FRX e DRX das amostras de solos analisadas.

Ao Coordenador do Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo Prof. Dr. Flávio Pereira de Oliveira por ter cedido o Laboratório de Física do Solo do Departamento de Solos e Engenharia Rural da UFPB para a realização das análises físicas. Aos funcionários deste Laboratório, em especial ao Robeval Diniz Santiago (Técnico do Laboratório de Física) e ao Prof. Msc. Francisco de Assis Pereira Ramos, pela ajuda, ensinamentos científicos e amizade.

Aos meus colegas da Pós-Graduação em Ciência do Solo, por todos os momentos de aprendizado e alegria vividos.

A todos os meus amigos, em especial Augusto César Souto, Belchior Dantas, Auriléia Pereira, Elder Lira, Cristiano dos Santos Sousa, Giliane Vicente e Maria Cristina Santos Pereira de Araújo pela amizade sincera, companheirismo e torcida para que meus sonhos fossem alcançados.

Aos Proprietários da área experimental José Augusto e Maria Júlia do Engenho Triunfo, os quais abriram as portas da sua propriedade confiando no trabalho científico a ser desenvolvido para que a pesquisa fosse realizada com êxito.

Ao Proprietário Dr. Luiz José Leite e ao funcionário Handerson da Destilaria Macaíba que me acolheram com afeto e confiaram na pesquisa desenvolvida.

Aos meus irmãos amados, Kennedy de Almeida, Karol de Almeida e as minhas sobrinhas Karollainy, Larissa e Giovanna vitória pelo amor e carinho a mim dedicados.

A todos os professores que contribuíram para minha formação e aos da Pós-Graduação em Ciência do Solo (UFPB).

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para realização deste trabalho científico.

## SUMÁRIO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>xi</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>xiii</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>xiv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xv</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>19</b>
2.1 Características Gerais do Meio Físico da Região do Brejo Paraibano.....	19
2.1.1 Solos.....	20
2.2 Aspectos Edáficos .....	26
2.2.1 Argissolos .....	26
2.2.2 Latossolos.....	27
2.3 Propriedades Químicas dos Solos .....	28
2.3.1 Matéria Orgânica e seus Componentes.....	28
2.3.2 Mineralogia dos Solos.....	31
2.3.3 Caracterização e Análise de Solo.....	31
2.3.3.3 Espectroscopia UV-vis.....	34
2.4 Efeito da Agricultura no uso do Solo .....	35
2.5 Defensivos Agrícolas .....	36
2.5.1 Triazinas.....	38
2.5.2 Hexazinona .....	38
2.5.3 Dinâmica do Herbicida no Solo.....	41
2.5.4 Fotocatálise .....	43
2.5.5 Uso de Fotocatalisadores para Fotodegradação de Herbicidas em Solo .....	44
2.5.5.1 Dióxido de Titânio.....	44
2.5.5.2 Propriedade Fotocatalíticas do Dióxido de Titânio .....	45
2.5.6 Fotodegradação do Hexazinona .....	47
2.5.7 Análise e Quantificação do Hexazinona e outros Agrotóxicos .....	48

<b>3 MATERIAL E MÉTODO .....</b>	<b>50</b>
3.1 Localização e Descrição da Área de Estudo .....	50
3.1.1 Coleta dos Solos para Fins de Classificação.....	53
3.2 Análises Laboratoriais.....	54
3.2.1 Análises Físicas .....	54
3.2.3 Análises Químicas.....	55
3.2.3.1 Parâmetros Físico-Químicos .....	55
3.2.3.2 Carbono Orgânico .....	56
3.2.3.3 Nitrogênio.....	57
3.2.3.4 Fracionamento da Matéria Orgânica.....	58
3.2.4 Análise Estatística.....	59
3.2.5 Análises Mineralógicas .....	59
3.2.5.1 Separação das Frações do Solo para Análises Granulométrica, Mineralógicas e Químicas.....	59
3.2.6 Preparo das Amostras para DRX e FRX.....	61
3.2.6.1 Parâmetros para Análise por Difratomia de Raios-X (DRX) .....	62
3.2.6.2 Parâmetros para Análise por Fluorescência de Raios-X (FRX).....	62
3.2.7 Testes Físicos e Químicos das Frações Arenosas.....	63
3.2.7.1 Análise na Lupa Binocular e a Utilização de Microtestes em Grãos .....	63
3.3 Experimento de Degradação Fotocatalítica .....	64
3.3.1 Análise Física, Química e Mineralógica das Amostras Compostas .....	66
3.3.2 Câmara de Fotodegradação.....	66
3.3.3 Degradação Fotocatalítica.....	67
3.3.4 Extração e Análise por Espectroscopia UV-vis .....	67
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>69</b>
4.1 Classificação do Solo .....	69
4.1.1 Atributos Morfológicos.....	69
4.1.2 Atributos Físicos .....	75
4.1.3 Atributos Químicos.....	80
4.1.4 Tipos de Solos.....	82

4.2 Fertilidade.....	83
4.2.1 Atributos Químicos.....	83
4.3 Análise Mineralógica .....	90
4.3.1 Caracterização por Microscopia Ótica da Fração Areia.....	91
4.3.2 Caracterização das Frações Areia, Silte e Argila por DRX .....	95
4.3.2.1 Argissolo Vermelho-Amarelo.....	98
4.3.2.2 Latossolo Vermelho.....	98
4.4 Análise Química por Fluorescência de Raios-X (FRX).....	100
4.4.1 Argissolo Vermelho-Amarelo.....	100
4.4.2 Latossolo Vermelho.....	101
4.4.3 Fotodegradação Catalítica do Hexazinona em Superfície de Solo .....	103
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>112</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>113</b>
<b>APÊNDICE .....</b>	<b>131</b>
<b>Apêndice B: Difratoograma de Raios-X.....</b>	<b>132</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Mapa de Solos do Município de Areia, Paraíba (BRASIL, 1972). .....	21
<b>Figura 2:</b> Mapa de Solos do Município de Alagoa Nova, Paraíba (BRASIL, 1972). .....	22
<b>Figura 3:</b> Composição e Estrutura da MOS. ....	31
<b>Figura 4:</b> Fórmula Estrutural da S-Triazina ( $R_1 = Cl$ , $R_2 = CH(CH_3)_2$ – Atrazina) .....	38
<b>Figura 5:</b> Fórmula Estrutural do Hexazinona. Fonte: Fao Specifications and Evaluations for Hexazinone, 2011. ....	39
<b>Figura 6:</b> Prováveis produtos da fotodegradação catalítica do hexazinona. Fonte: MEI <i>et al.</i> (2012). ....	48
<b>Figura 7:</b> Mapa de localização dos perfis de duas classes de solos representativas da região paraibana, município de Areia e Alagoa Nova-PB. ....	51
<b>Figura 8:</b> Ponto 017 – Mapa de localização do perfil 1 de classe de solo representativa da região do município de Areia-PB. ....	52
<b>Figura 9:</b> Ponto 046 - Mapa de localização do perfil 2 de classe de solo representativa da região do município de Alagoa Nova-PB. ....	53
<b>Figura 10:</b> Método de extração e fracionamento da matéria orgânica do solo. Fonte: Benites, 2003. ....	59
<b>Figura 11:</b> Etapas do processo de separação da Silte, Argila e Areia do P1 e P2 e das amostras compostas do Engenho Triunfo e da Destilaria Macaíba. a) Horizontes do P1 e Amostra Composta do no processo de decantação, b) P2 e Amostra Composta no processo de decantação, c) Amostra no agitador mecânico, d) Separação e lavagem das frações, e) Silte + Argila no sifonamento, f) Separação da argila e silte, g) Amostra argila e silte na separação, h) Frações silte e argila após separação, i) Amostras na estufa a 50°C, e j) Amostras de silte e argila prontas para análises. ....	60
<b>Figura 12:</b> Os pontos para amostragem do solo foram feitos numa área de reserva representativa das classes de solo P1 (Argissolo)– Engenho Triunfo-PB. ....	65
<b>Figura 13:</b> Os pontos para amostragem do solo foram feitos numa área de reserva representativa das classes de solo P2 (Latossolo) – Destilaria Macaíba-PB. ....	65
<b>Figura 14:</b> a) Montagem do arranjo das seis lâmpadas UV b) Câmara de Fotoirradiação adaptada. c) Solo com hexazinona e TiO <sub>2</sub> d) Amostras na câmara de fotoirradiação. Fonte: Kalline de Almeida Alves Carneiro. ....	66
<b>Figura 15:</b> a) Extrato das amostras de solo com hexazinona, b) Centrifugação das amostras, c) Filtragem do Extrato, d) Filtragem a bomba a vácuo e e) Leitura do extrato filtrado no espectrofotômetro. ....	68
<b>Figura 16:</b> (a) Perfil de um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico úmbrico e (b) aspecto da paisagem de área de reserva, localizado no município de Areia-PB. Fonte: Augusto César Souto dos Santos. Data: 10/01/2014... 71	71
<b>Figura 17:</b> (a) Perfil de um Latossolo Vermelho Distrófico típico e (b) aspecto da paisagem de área de reserva , localizados no município de Alagoa-Nova. Fonte: Augusto César Souto dos Santos. Data: 10/01/2014. ....	73
<b>Figura 18:</b> Imagem de Microscopia Ótica correspondente à concreção ferruginosa (CF) mais polida e concreção argilosa (CA) com superfície rugosa e quartzo (Qz) anguloso a subanguloso, com crosta de alteração na fração	

areia muito fina do Engenho Triunfo (0,106-0,053 mm) Argisolo Vermelho-Amarelo, correspondente aos horizontes: a) O, b) A, c) AB, d) BA e e) B. .... 92

**Figura 19:** Imagem de Microscopia Ótica correspondente à concreções ferruginosas (CF), com alta esfericidade, angulosa a subangulosa e quartzo (Qz) anguloso a subanguloso, com crosta de alteração, na fração areia muito fina da Destilaria Macaíba (0,106-0,053 mm) Latossolo Vermelho, correspondentes aos horizontes: a) A b) BA c) B. .... 93

**Figura 20:** Curvas da degradação fotocatalítica do hexazinona em superfície de solo, contendo TiO<sub>2</sub>-P25 e linha de tendência ajustada: a) Argissolo e b) Latossolo. .... 106

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Propriedades físicas e químicas do hexazinona. ....	40
<b>Tabela 2:</b> Características Morfológicas dos Perfis do Argissolo (P1) e Latossolo (P2) localizados nos municípios de Areia-PB e Alagoa-Nova-PB. ....	70
<b>Tabela 3:</b> Características físicas dos Perfis Argissolo (P1) e Latossolo (P2) localizados no município de Areia e Alagoa-Nova-PB. ....	76
<b>Tabela 4:</b> Atributos químicos de dois Perfis Argissolo (P1) e Latossolo (P2) localizados no município de Areia e Alagoa Nova-PB. ....	81
<b>Tabela 5:</b> Características químicas dos perfis Argissolo P1 e Latossolo P2. ....	84
<b>Tabela 6:</b> Fracionamento da Matéria Orgânica avaliada e relação C/N a diferentes profundidades do P1 e P2. .	87
<b>Tabela 7:</b> Comparação entre (P1 e P2) – Fracionamento da matéria orgânica avaliada e relação C/N a diferentes profundidades. ....	89
<b>Tabela 8:</b> Composição Mineralógica, em percentagem (% v/v), da fração areia muito fina (0,106-0,053 mm), dos horizontes dos P1 e P2. ....	94
<b>Tabela 9:</b> Composição Mineralógica, em percentagem (%v/v), da fração areia grossa (0,106-0,053 mm) dos horizontes dos P1 e P2. ....	94
<b>Tabela 10:</b> Composição Mineralógica % (m/m) do Argissolo Vermelho-Amarelo obtida por DRX com refinamento pelo Método de Rietveld (P1).....	96
<b>Tabela 11:</b> Composição Mineralógica % (m/m) do Latossolo Vermelho obtida por DRX com refinamento pelo Método de Rietveld (P2). ....	97
<b>Tabela 12:</b> Teores dos elementos identificados nas amostras através da técnica de FRX, na profundidade de 0-160 cm, dados em % (m/m).....	100
<b>Tabela 13:</b> Teores dos elementos identificados nas amostras através da técnica de FRX, na profundidade de 0-160 cm, dados em % (m/m).....	102
<b>Tabela 14:</b> Fotodegradação do hexazinona nos solos do Engenho Triunfo e Destilaria Macaíba com o uso do TiO <sub>2</sub> P-25. ....	104
<b>Tabela 15:</b> Análise Química das Amostras Compostas do Argissolo e Latossolo. ....	109
<b>Tabela 16:</b> Análise Física das Amostras Compostas – 1 Argissolo e 2 Latossolo.....	109
<b>Tabela 17:</b> Análise de DRX das Amostras Compostas.....	110
<b>Tabela 18:</b> Teores dos elementos químicos presentes nas amostras compostas.....	111

CARNEIRO, KALLINE DE ALMEIDA ALVES. **Fotodegradação Catalítica do Herbicida Hexazinona Utilizando o TiO<sub>2</sub> em Argissolo e Latossolo**. Centro de Ciências Agrárias. Universidade Federal da Paraíba. Fevereiro de 2015. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Orientador: Lucina Rocha Sousa. Co-orientador: Vânia da Silva Fraga.

## **RESUMO**

O hexazinona é um herbicida pré-emergente aplicado na cultura da cana-de-açúcar, do grupo químico triazina e bastante tóxico para humanos. Quando utilizado em grande quantidade afeta os organismos que vivem no solo em virtude da sua bioacumulação e maior persistência, se for lixiviado pode causar contaminação do solo e da água. Uma estratégia de prevenção ao risco de contaminação, ou ainda uma alternativa para a remediação de áreas contaminadas é o emprego do fotocatalisador TiO<sub>2</sub>-P25, que acelera o processo de degradação de poluentes e seus intermediários em produtos menos tóxicos ou até a sua completa mineralização. Para avaliar a degradação fotocatalítica do hexazinona sob luz UV foram selecionados dois solos representativos da microrregião do Brejo Paraibano no Nordeste Brasileiro, provenientes das cidades Areia e Alagoa Nova. Estes solos foram classificados de acordo com os requisitos do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) por meio de análises físicas (granulometria, densidade e porosidade), químicas (fertilidade e complexos sortivos; fracionamento da matéria orgânica; e composição elementar por FRX) e mineralógicas (determinação e quantificação das fases cristalinas por DRX) que também serviram de suporte para avaliação dos experimentos de fotodegradação catalítica. Classificados como Argissolo Vermelho Amarelo Distrófico úmbrico, textura argilosa, A proeminente, epi-e endoalítico e epi-endodistrófica, Tm e Latossolo Vermelho Distrófico típico, textura argilosa, B latossólico, epi-e endoalítico, epi-endodistrófica, Tmoa; estes apresentaram boas características físicas e baixa fertilidade, com MO acima do comum e condizente com uma área de reserva. Predominaram os minerais quartzo, caulinita, muscovita, além de feldspatos-K e Na, muscovita, hematita e gibbsita, com ilita e goethita só no Latossolo. A MO e os argilominerais naturalmente presentes nos solos influenciam diferentemente comportamento fotocatalítico na degradação do hexazinona, havendo efeito pronunciado do TiO<sub>2</sub> a 2%.

**Palavras-Chave:** Solo, Fotocatálise, Triazina, TiO<sub>2</sub>, Espectroscopia UV-vis.

CARNEIRO, KALLINE ALVES DE ALMEIDA. **Catalytic Photodegradation of Herbicide Hexazinone Using TiO<sub>2</sub> in Ultisol and Oxisol**. Center for Agricultural Sciences. Federal University of Paraíba. February 2015. Dissertation. Graduate Program in Soil Science. Advisor: Lucina Rocha Sousa. Co-supervisor: Vânia da Silva Fraga.

## **ABSTRACT**

The hexazinone is a pre-emergent herbicide applied on sugar cane culture, chemical group triazine, rated as quite toxic to humans. When used in large quantities affects the organisms living in the soil because of their bioaccumulation and more persistence, if leachate can cause soil and water contamination. A strategy to prevent the risk of contamination, or an alternative for the remediation of contaminated areas is the TiO<sub>2</sub>-P25 photocatalyst application, which accelerates pollutant degradation process and intermediates in less toxic products or until full mineralization. To evaluate the photocatalytic degradation of hexazinone under UV light were selected two representative soils of the micro-region of Brejo Paraibano in Northeast Brazil, from the Areia and Alagoa Nova cities. These soils were rated according to the requirements of the Brazilian System of Soil Classification (SiBCS) by physical (particle size, density and porosity), chemical (fertility and exchange complex; fractionation of organic matter, and elemental composition by XRF) and mineralogical (determination and quantification of crystalline phases by XRD) analyzes that also served to support evaluation of catalytic photodegradation experiments. Classified as Argissolo Vermelho Amarelo Distrófico úmbrico, textura argilosa, A proeminente, epi-e endoalítico e epi-endodistrófica, Tm e Latossolo Vermelho Distrófico típico, textura argilosa, B latossólico, epi-e endoalítico, epi-endodistrófica, Tmoa; these showed good physical characteristics and low fertility, with OM above the common and consistent with an forest area. Quartz, kaolinite, muscovite, feldspar-K and Na, muscovite, hematite and gibbsite minerals were predominant, with illite and goethite only in Latossolo. The photocatalytic degradation of hexazinone was differently influenced by OM and clays naturally occurring, with pronounced effect of TiO<sub>2</sub> at 2%.

**Key-words:** Soil, Photocatalysis, triazine, titanium dioxide, UV-vis spectroscopy.

## 1 INTRODUÇÃO

Por ser um recurso natural renovável, o solo é constituído de material orgânico e mineral, sendo indispensável para agricultura, funcionando diariamente como fonte de alimento e de sobrevivência para a sociedade. Com o aumento da população mundialmente, o homem tem utilizado a terra sem cuidados necessários visando apenas à oferta de alimentos e o setor econômico, desconsiderando os riscos e desperdícios que determinadas formas de manejo podem ocasionar nos recursos naturais.

A importância dos herbicidas para o sistema agrícola é indiscutível, principalmente quando se leva em conta o contexto histórico, uma vez que o advento destes produtos conduziu à redução de perdas consideráveis na produtividade de alimentos. Contudo, ao longo do tempo muitos desses compostos se mostraram persistentes e prejudiciais ao meio ambiente, o que conduziu ao desenvolvimento de novos herbicidas menos estáveis quimicamente e novas práticas menos danosas ao meio ambiente.

O hexazinona é persistente e móvel no solo, deste modo, de acordo com as descrições de uso desse herbicida a época de maior aplicação no campo não deve coincidir com o período de maior intensidade de chuva. A utilização deste herbicida requer um adequado planejamento conservacionista, visando um eficiente controle do escoamento superficial de água e da erosão do solo sendo essencial para a necessária proteção do ambiente.

Apesar do hexazinona ter sido desenvolvido na década de 80, o seu uso no Brasil é recente, principalmente na região Nordeste onde se estima que este herbicida esteja sendo utilizado há cerca de cinco anos.

No contexto das cidades de Areia e Alagoa Nova, PB, local onde foi desenvolvida a pesquisa, o hexazinona é bastante utilizado pelas usinas e engenhos produtores de cachaça, principalmente para o controle de plantas daninhas associadas à cultura da cana-de-açúcar.

A principal cultura agrícola da região é a cana-de-açúcar, onde as características físicas tornaram Areia e Alagoa Nova um dos locais mais propícios para o plantio da cana-de-açúcar, desde o início de sua implantação, no século XVII. A história de Areia, Alagoa Nova, e de todo o Brejo Paraibano, está ligada à história da civilização do açúcar no Brasil, onde houve o desenvolvimento dos engenhos no setor produtivo de cachaça, melão e rapadura, beneficiando assim o comércio local. Nesse contexto do

processo de ocupação do Brejo, a cana-de-açúcar foi essencial e com ela as serras e vales foram tomados pela monocultura canavieira e centenas de pequenos engenhos ou engenhocas com seus alambiques (RODRIGUES; MARIANO NETO; FREIRE, 2009).

Os engenhos de cachaça e rapadura existentes na região são registros de seu passado rico em valor histórico e cultural (DANTAS, 2004). Dentre os grandes produtores de cachaça da região destaca-se o Engenho Triunfo, fundado em 1994, localizado a 6 km da sede do município de Areia, na região do Sítio Macacos, com mais de 100 hectares de área, sendo a produção de cana-de-açúcar o único produto em cultivo (BARBOSA; NEVES; ALVES, 2010). Esta produção tem enriquecido o seu setor econômico com a grande demanda de cachaça produzida e exportada para diversas regiões, além de proporcionar benefício para a sociedade local através da utilização empregatícia da mão de obra de diversas famílias, afins de lucros e expansão para o setor econômico.

Produtora também de cachaça, a Destilaria Macaíba foi fundada em 1984, localizada no município de Alagoa Nova a 7 km do município de Areia, na região do Brejo, com mais de 444 hectares de área, sendo a produção de cana-de-açúcar o principal produto em cultivo no local, seu destaque no mercado interno e externo ocorre em virtude do seu forte potencial econômico, que é a produção da cachaça que beneficia não só o município de Alagoa Nova mais o setor financeiro das cidades vizinhas, como a cidade de Areia.

Os Latossolos e os Argissolos distróficos por exibirem baixa saturação por base (V%) inferiores a 50% podem apresentar teores significativos de matéria orgânica, que é essencial para o controle biogeoquímico do carbono do ecossistema, além de ser um fator de extrema importância para verificar a qualidade do solo, bem como, verificar as perturbações ocorrentes no mesmo.

A mineralogia constitui um extraordinário suporte para o conhecimento e entendimento do comportamento físico e químico dos solos, além de ser um indicativo da reserva potencial mineral de nutrientes para as plantas. Dessa maneira, a compreensão da mineralogia de um solo orienta decisões sobre o seu manejo e conservação, minimizando os impactos negativos que possam ser gerados pelo uso inadequado, contribuindo ainda para explicação das propriedades e previsão de comportamentos dos solos.

O aprofundamento no conhecimento dos solos do Brejo Paraibano por meio de suas características mineralógicas, físicas e químicas, assim como diversos fenômenos

que ocorrem nesses solos é condição imprescindível para adquirirem-se informações sobre os diversos aspectos da origem, formação, constituição mineralógica e possíveis modificações ocorridas nestes solos.

Uma estratégia de prevenção ao risco de contaminação, ou ainda uma alternativa para a remediação de áreas contaminadas por compostos orgânicos é o emprego de fotocatalisadores que acelerem o processo de decomposição desses poluentes e seus intermediários em produtos menos tóxicos ou até a sua completa mineralização.

Nos últimos 20 anos, vários estudos avaliam o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) na decomposição fotocatalítica de poluentes orgânicos, dentre estes vários agrotóxicos e seus resíduos em água, contudo, poucos estudos são realizados com o solo.

Diante do exposto este trabalho teve como objetivos obter a classificação dos solos a serem empregados nos ensaios de fotocatalise segundo SiBCS (EMBRAPA, 2013), avaliar a caracterização física, química, físico-química e mineralógica dos solos, determinar o fracionamento da Matéria Orgânica e relação C/N, com finalidade de avaliar a degradação fotocatalítica do agrotóxico hexazinona com irradiação UV em superfície de solos representativos dos municípios de Areia e Alagoa Nova - PB empregando espectroscopia UV-vis como método de detecção.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Características Gerais do Meio Físico da Região do Brejo Paraibano

As regiões de estudo estão localizadas no estado da Paraíba que corresponde a 3,63% da área da Região Nordeste, e situam-se entre as latitudes de 06°00'11" e 08°19'55" Sul, e as longitudes de 34°45'50" e 36°47'58" Oeste de Greenwich, correspondentes a região de Areia e Alagoa Nova-PB (IBGE, 2013). Estes municípios encontram-se na Mesorregião do Agreste Paraibano, e Microrregião do Brejo, onde a relação clima-relevo-solo pode ser denotada pelos perfis aparente da comunidade vegetal, que se caracteriza pela presença efetiva de formações de grande porte, como as florestas. Destacam-se como características do Meio físico da região do Brejo Paraibano o clima, vegetação, relevo, geologia e solo. Por se localizar na porção mais oriental, a microrregião do Brejo Paraibano apresenta condições climáticas comandadas pela ação expressiva de massas de ar, onde o clima dessa região é do tipo As'- Quente e úmido com chuvas no período de outono e inverno, onde a precipitação anual varia de 1.400 a 1.600 mm (BRASIL, 1972). Já as temperaturas variam entre 8°C no inverno até 30°C em dias quentes, com uma média anual de 23 a 24°C (BRASIL, 1972).

Os ecossistemas naturais no Estado da Paraíba são marcados por uma ação antrópica diversa, assim diferentes processos de alteração têm sido registrados pelos impactos ambientais, provocando graves alterações no que diz respeito aos recursos de solo e água, a flora e a fauna. Dentre os quatro ecossistemas: a planície litorânea, as florestas, as áreas em transição e a caatinga; a zona do agreste-brejo situa-se nas áreas de transição (AESA, 2007). De acordo com a Resolução/CONAMA/N°003, de 15 de junho de 1993, os Brejos Interiores como manchas de florestas ocorrem no Nordeste do País, em elevações e platôs onde ventos úmidos condensam o excesso de vapor e cria um ambiente de maior umidade, tais ambientes são conhecidos como Brejos de Altitude, cujo matiz vegetal predominante dessas regiões é a Floresta Ombrófila Aberta em virtude da sua condição climática. Em relação ao relevo, o Planalto da Borborema é o acidente geográfico mais característico e elevado da Região Nordeste, exercendo na Paraíba importância no conjunto do relevo e na diversificação do clima. Esta área é dividida em três regiões: a Superfície Aplainada, as Frentes do Planalto e os Restos de Capeamento Sedimentar Elevados. O trecho mais úmido da Borborema, chamado Brejo, é uma das melhores áreas agrícolas do estado (HENRIQUES, 2012).

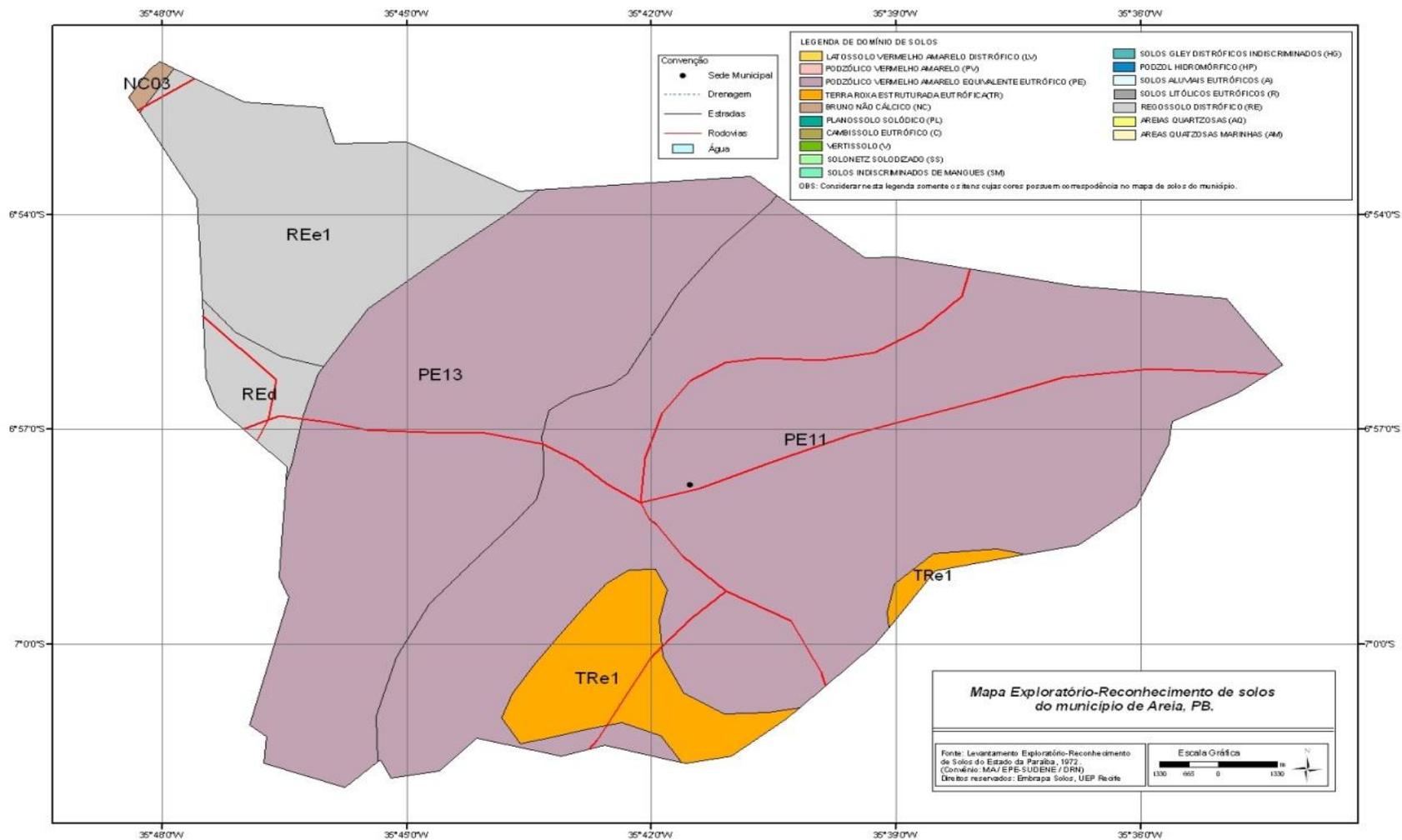
A Paraíba apresenta unidades litoestratigráficas de idades Pré-Cambrianas a Cenozóicas, constituídas, quase que exclusivamente, por feições do escudo cristalino, bacias sedimentares fanerozóicas e formações superficiais quaternárias. As unidades geomorfológicas são representadas por planície litorânea, tabuleiros e depressão sertaneja, além do Planalto da Borborema que se caracteriza como uma grande formação geológica, que abarca todo o nordeste, formando assim a província da Borborema (BRASIL, 1972).

O Engenho Triunfo e a Destilaria Macaíba estão localizados nas cidades de Areia e Alagoa Nova, que segundo a CPRM (2005) são formadas por unidades litoestratigráficas constituídas por maciços de rochas magmáticas e metamórficas de idade Pré-Cambrianas e arenitos médios e conglomeráticos provavelmente de idade Cenozóica oriundos da Formação Serra dos Martins.

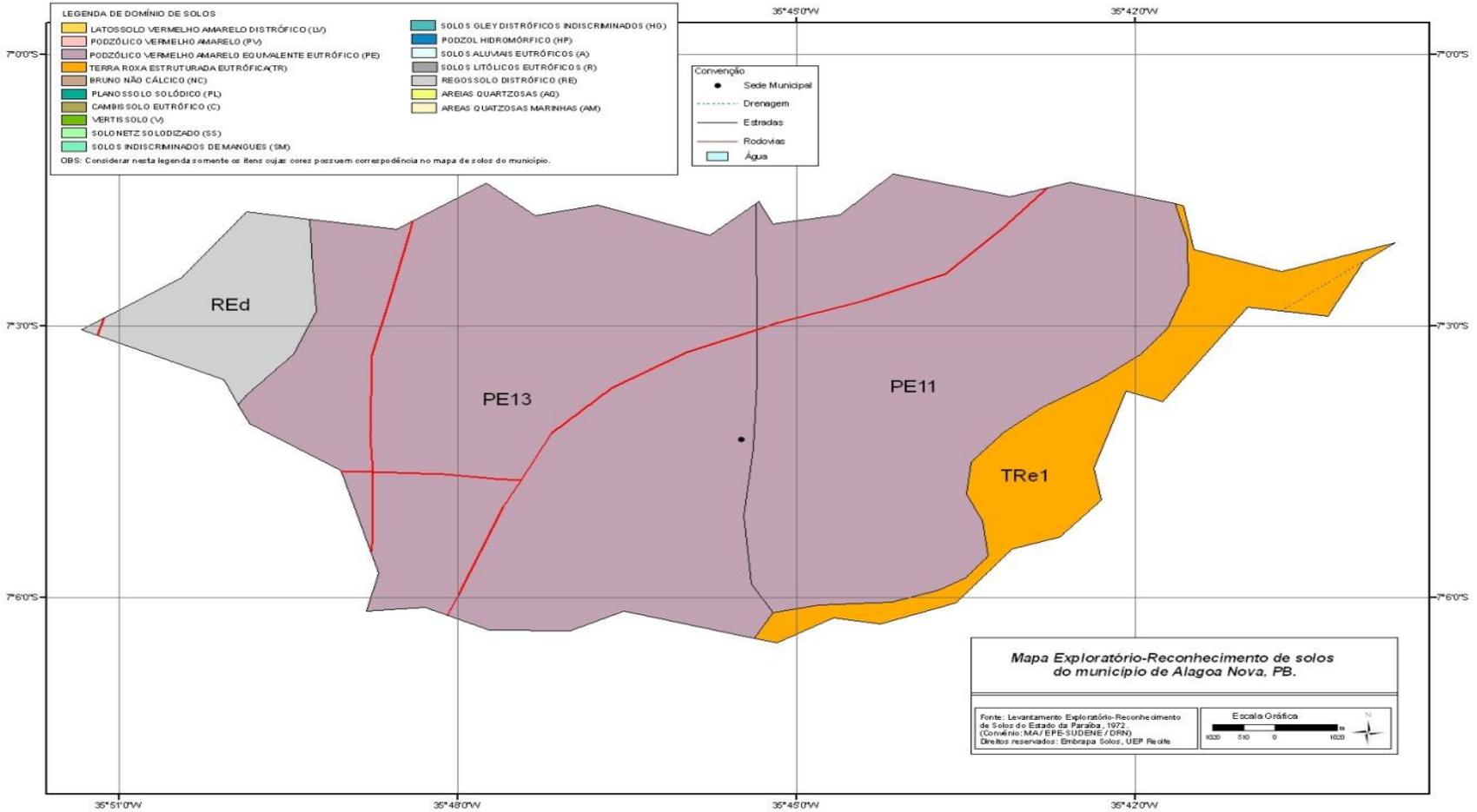
### *2.1.1 Solos*

Os solos encontrados na Paraíba, assim como em toda região Nordeste do Brasil são os que mais sofrem variações de acordo com o clima e o material de origem. Desse modo, conforme explica Lepsch (2002), na região Litorânea há predominância de solos mais arenosos, onde os solos Neossolos Quartzarênicos são os mais comuns; já em direção ao interior, nos chamados Tabuleiros Costeiros predominam os Latossolos Amarelos e os Argissolos (denominados anteriormente de Podzólicos Vermelho-Amarelos).

Neste contexto, os municípios avaliados como: Areia, apresenta cinco unidades de mapeamento de solos REe1, REd, PE13, PE11, TRe1 (**Figura 1**) e Alagoa Nova, quatro unidades de mapeamento de solo REd, PE13, PE11 e TRe1 (**Figura 2**), de acordo com o Mapa Exploratório-Reconhecimento de Solos (BRASIL, 1972). De modo geral, como esses solos estão na região litorânea, situado nos Tabuleiros Costeiros, ambos se destacam na unidade de mapeamento PE13.



**Figura 1:** Mapa de Solos do Município de Areia, Paraíba (BRASIL, 1972).



**Figura 2:** Mapa de Solos do Município de Alagoa Nova, Paraíba (BRASIL, 1972).

Muito mais do que suporte físico para as plantas, o solo é o meio onde ocorrem diversas reações e processos determinantes para o sucesso ou insucesso da recuperação ou estabelecimento de novo bioma (Santos, Salcedo e Candeias, 2010). Deste modo, a classificação e a composição mineralógica do solo terá influência sobre várias propriedades do mesmo, tais como a estruturação dos minerais primários e secundários e a disponibilização de nutrientes para as plantas, entre outros. EMBRAPA (2013) utiliza a composição mineralógica como atributo diagnóstico na distinção de classes do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, de maneira direta através da mineralogia da fração granulométrica ou indireta, pela influência na atividade da fração argila (ANJOS; PEREIRA, 2003). A capacidade dos minerais funcionarem como reserva de nutrientes depende de sua granulometria, resistência ao intemperismo e ainda dos íons que estão na rede cristalina dos minerais, da quantidade da fração amorfa, interface dos microcristais, entropia e energia da rede cristalina, pois se existe mais energia acumulada o cristal será mais reativo, dependendo também do estado de oxidação dos átomos sólidos das reações de oxidação e redução. Ao sofrerem alteração, os minerais liberam elementos químicos como Ca, K, Al, P, Mg, Fe, Si entre outros, que vão imediatamente para a solução do solo, ficando passíveis de absorção pelas plantas.

Os Argissolos são solos constituídos por material mineral, apresentando horizonte B textural imediatamente abaixo do horizonte A ou E, essa classe é derivada do elemento formativo Argi, que define o termo argila como acumulação de argila com atividade baixa ou com atividade alta conjugada com concentração de alumínio trocável (JACOMINE, 2009).

A base para a definição desta classe de solo é a evolução avançada com atuação incompleta de processo de ferralitização, em conexão com paragênese caulinítica-oxídica ou virtualmente caulinítica, ou com hidróxi-Al entre camadas, na vigência de mobilização de argila da parte mais superficial do solo, com concentração ou acumulação em horizonte subsuperficial SiBCS (EMBRAPA, 2013). Esse tipo de solo tem predominância em paisagens bem diferenciadas com profundidade variável, e sistema de drenagem forte ou imperfeito com cores avermelhadas, brunadas e acinzentadas. Em associação com Latossolos, os Argissolos ocupam tipicamente posições mais rejuvenescidas da paisagem ou menos estáveis em relação às posições ocupadas por Latossolos (MONTANARI *et al.*, 2008). Os Argissolos são menos evoluídos e possuem maior tendência à heterogeneidade química e física em contraste com os Latossolos, que são mais evoluídos e tendem à homogeneidade entre si.

Os latossolos de origem latina, o termo “latosol”, provém de “laterite” e “solum”, denotando, tijolo/material altamente intemperizado e solo, foi sugerido por Kellog, C.E, pedólogo americano (SÉGALEN, 1969). Os latossolos do semi-árido nordestino geralmente são formados a partir de materiais de origem pré-intemperizados e são os solos que apresentam maior grau de intemperismo e de pedogênese, ocorrendo, preferencialmente, em regiões de clima quente e úmido e sob relevo plano a suave ondulado. Possui ainda, baixa relação textural, pouca diferenciação de cor entre os horizontes, menos de 5% do volume com fragmentos de rochas, grau de floculação da argila, em geral, igual ou próximo de 100%, menos de 4% de minerais primários alteráveis, CTC a pH 7 menor do que 17 cmolc kg<sup>-1</sup> de argila e cerosidade no máximo pouca e fraca.

A fração argila é composta geralmente por caulinita (silicatos de alumínio), goethita e hematita (óxidos de ferro) e gibbsita (hidróxidos de alumínio), e na fração areia a magnetita (óxidos de ferro) e a ilmenita (óxido de ferro e titânio) são frequentes. Por serem muito intemperizados, apresentam pequena reserva de nutrientes. Embora apresentem condições favoráveis à mecanização e boas características físicas, esse tipo de solo consiste em limitações quanto à fertilidade, devido ao intenso processo de intemperismo, o que acarreta, entretanto na lixiviação das bases SiBCS (EMBRAPA, 2013), já do ponto de vista químico sua baixa fertilidade natural constitui a principal limitação ao uso agrícola, necessitando de calagem e adubação.

De maneira geral, a variação dos solos reflete em grande parte as características do material de origem, sendo, também, influenciada por outros fatores, como as condições bioclimáticas e o relevo (CAMPOS *et al.*, 2011). A partir do estudo dos componentes, da sua composição e das transformações mineralógicas dos constituintes do solo consegue-se entender como ocorre o desenvolvimento dos processos intempéricos e pedogenéticos. A mineralogia do solo constitui-se em área básica e essencial ao entendimento e desenvolvimento da Ciência do Solo. Faz-se necessário compreender a análise mineralógica do solo como o reconhecimento qualitativo e quantitativo dos constituintes minerais nas diferentes frações texturais, ou seja, areia, silte e argila.

Em âmbito mais geral, a própria mineralogia básica passa a ter extrema vinculação com o estudo de solos, os métodos empregados e conhecimentos produzidos sobre as estruturas cristalinas dos minerais são bastante úteis na compreensão do comportamento dos minerais primários e secundários presentes no solo (MATA *et al.*,

2011). Desde a década de 30 para determinação da estrutura cristalina, a difração de raios-X é essencial para a caracterização mineralógica dos argilominerais e de outros constituintes cristalinos presentes nas frações granulométricas mais finas dos solos, como silte e argila. Essa é a principal técnica de identificação de minerais nestas dimensões e indispensável para estudos em mineralogia de solos. O termo argilomineral é designado especificamente aos aluminossilicatos hidratados planares do grupo dos filossilicatos. Engloba os seguintes grupos de minerais: grupo da caulinita, grupo das micas, grupo das vermiculitas, grupo das esmectitas e grupo das cloritas, além de possíveis minerais interestratificados constituídos por espécies pertencentes a dois grupos diferentes.

Os minerais primários em grande maioria como quartzo, micas, feldspatos, olivina, anfibólios e piroxênios, estão entre os mais importantes presentes nas frações areia e silte. Na fração argila encontram-se os minerais secundários, os quais influenciam no comportamento e participam nas diversas reações físicas e químicas que ocorrem no solo (FONTES, 2006). A caulinita é um argilo-mineral do tipo 1:1, não expansivo em virtude de apresentar baixo equilíbrio de cargas e pouca retenção de água, a sua capacidade de troca de cátions é baixa, sendo um mineral pouco eletronegativo (SAMPAIO, 2006).

Nos ambientes de intemperismo tropical, onde ocorrem elevadas temperaturas e muita chuva, os silicatos primários são destruídos e a grande quantidade de água corrente produz a lixiviação dos metais alcalinos terrosos. O Fe tende a atingir o grau máximo de oxidação e seu movimento é retardado, juntamente com o Al. Nesse lugar rico em água, sílica solubilizada, Fe e Al podem formar-se outras composições minerais, como as argilas, que são aluminossilicatos hidratados, a exemplo da caulinita (RODRIGUES; MARIANO NETO; FREIRE, 2009).

De acordo com Fontes (2006) os minerais de argila não silicatados, óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de Fe e Al, comumente chamados de óxidos, possuem grande relevância para os solos do Brasil e das regiões tropicais, onde influenciam nas propriedades do solo, sendo encontrados na fração argila. O material de origem, as condições do ambiente, os processos pedogenéticos e o grau de intemperismo são fatores que influenciam a formação dos óxidos de Fe. Estes minerais são indicadores da pedogênese e mesmo em pequenas proporções, possuem elevado poder de coloração, resultando em diversas pigmentações passíveis de distinção nos solos (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1983; KÄMPF; CURI, 2000; FONTES, 2006).

Destacam-se como principais óxidos de Fe encontrados nos solos brasileiros a goethita ( $\alpha$ -FeOOH), hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), maghemita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), lepidocrocita ( $\alpha$ -FeOOH) e ferridrita (5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O), os dois primeiros (goethita e hematita) são os mais expressivos (FONTES, 2006). Responsáveis pelas colorações amarelas ou brunadas e vermelhas, a goethita juntamente com a hematita influenciam a cor do solo. Avaliada como a forma mais estável, a goethita ocorre em diferentes condições ambientais, havendo a tendência de ser a forma mais expressiva nos solos (SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985). Está presente em diversos tipos de solos, até mesmo nos avermelhados, contudo, é mascarada pela coloração da hematita (RESENDE, 1976).

Em geral são derivados de minerais primários contendo ferro, comumente em estado divalente. Após a intemperização, o ferro liberado passa para a solução, oxida-se (Fe<sup>3+</sup>), e precipita-se como ferridrita, se a taxa de liberação for superior ao produto de solubilidade deste óxido, caso contrário, precipita-se como goethita (KÄMPF, 1988). De modo geral, são provenientes de minerais primários contendo ferro, geralmente em estado divalente. Tal circunstância é geralmente verificada quando a drenagem é livre, e as temperaturas, regime de umidade e pH são altos, o que favorece maiores taxas de intemperismo, maior mineralização da matéria orgânica e lixiviação de sílica.

## 2.2 Aspectos Edáficos

### 2.2.1 Argissolos

Os Argissolos ocorrem com profundidade variável e em paisagens bem diferenciadas, com sistema de drenagem forte ou imperfeito, com cores avermelhadas, brunadas e acinzentadas, contudo apresentam baixa fertilidade natural, elevada acidez, além de altos teores de alumínio. Na Paraíba os Argissolos abrangem partes da Depressão Sertaneja, Planalto da Borborema e Baixo Planalto Costeiro, ocorrendo em áreas onduladas a suavemente onduladas (BRASIL, 1972). São solos constituídos por material mineral, apresentando horizonte B textural imediatamente abaixo do horizonte A ou E, com argila de atividade baixa ou com argila de atividade alta conjugada com saturação por bases baixa e/ou caráter alítico na maior parte do horizonte B, e satisfazendo, ainda, os seguintes requisitos: horizonte plíntico, se presente, não satisfaz os critérios para Plintossolo; horizonte glei, se presente, não satisfaz os critérios para

Gleissolo (EMBRAPA, 2013). Contudo a base para definição desta classe de solo é a evolução avançada com atuação incompleta de processo de ferralitização, em conexão com paragênese caulínica-oxídica ou virtualmente caulínica, ou com hidróxi-Al entre camadas, na vigência de mobilização de argila da parte mais superficial do solo, com concentração ou acumulação em horizonte subsuperficial SiBCS (EMBRAPA, 2013).

### 2.2.2 Latossolos

Os Latossolos são solos minerais, profundos, moderadamente drenados, bem desenvolvidos, muito intemperizados, apresentando pequena reserva de nutrientes, o que acaba afetando o crescimento e desenvolvimento das plantas, representados normalmente por sua baixa a média capacidade de troca de cátions. A maioria dos latossolos são distróficos e ácidos, com pH em torno de 4,0 e 5,5, com baixa disponibilidade nos teores de fósforos, sendo solos com grande problema de fertilidade .

Ocupam na paisagem porções de superfícies geomórficas mais antigas em relação aos Argissolos, além de possuírem formas diferentes. Enquanto os Latossolos apresentam uma forma convexa (meia laranja), os Argissolos ocupam uma forma mais linear (LEPSCH; BUOL; DANIELS, 1977). São originados por processos denominados de latolização que consiste basicamente na remoção da sílica e das bases de ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$ , etc), após transformação dos minerais primários, e o enriquecimento com óxidos de ferro e de alumínio que são agentes agregantes no solo. A fração argila é composta geralmente por caulinita, óxidos de ferro (goethita e hematita) e óxidos de alumínio (gibbsita), e na fração areia a magnetita e ilmenita são frequentes.

Embora apresentem condições favoráveis à mecanização, a sua baixa fertilidade natural constitui a principal limitação ao uso agrícola. Para utilização agrícola do latossolo existe a necessidade de métodos, associados com alguns indicadores de qualidade física dos solos, permitindo assim boas indicações sobre o nível de sustentabilidade do sistema de manejo de solo para uso (FUENTES-LLANILLO; GUIMARÃES; TAVARES FILHO, 2013). São solos constituídos pelo horizonte B latossólico imediatamente abaixo do horizonte A ou E, pois o horizonte B Latossólico é um horizonte em estágio de intemperização, intensa dessilicificação e lixiviação de bases, e concentração residual de óxidos de Fe e Al e argilominerais do tipo 1:1 resistentes ao intemperismo. Em virtude da saturação por base ser inferior a 50% este solo apresentou-se com baixa fertilidade e alto teor de acidez. Assim como os

argissolos, os latossolos também tem caráter alítico, devido ao valor do  $Al^{3+}$  extraível ser maior ou igual a  $4 \text{ cmoc kg}^{-1}$  associado a atividade de argila e saturação por alumínio maior ou igual a 50%, enquanto a saturação por base for menor que 50% justificando o solo ser não fértil SiBCS (EMBRAPA, 2013).

## 2.3 Propriedades Químicas dos Solos

### 2.3.1 Matéria Orgânica e seus Componentes

A análise da matéria orgânica é de grande relevância para averiguar a qualidade do solo, assim como verificar as perturbações ocorrentes no mesmo, apresentando influência no comportamento do solo através dos seus aspectos químicos, físicos e biológicos. Compreendem-se como MOS (matéria orgânica do solo) os componentes vivos e não vivos, sendo os vivos as raízes de plantas e os organismos do solo e os não vivos representam a matéria macrororgânica, constituída de resíduos de plantas em decomposição, as substâncias humificadas e as não humificadas (PRIMO; MENEZES; SILVA, 2011). A MOS compõe o maior reservatório de carbono da superfície terrestre, que é dinâmico e pode sofrer variações em virtude das práticas de manejo.

Segundo Nascimento *et al.* (2010) as características e os teores da MOS são resultantes das taxas de produção, alteração e decomposição de resíduos orgânicos, dependentes de inúmeros fatores, como temperatura, aeração, pH e disponibilidade de água e nutrientes, a maioria deles condicionados pelo uso e manejo dos solos. A decomposição da MOS resulta em produtos como  $CO_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e compostos de maior estabilidade (húmus). A conservação e adição de MOS nos solos intemperizados é de grande importância no semiárido do Nordeste brasileiro devido ao seu baixo teor agregado ao baixo pH do solo, decorrente da presença de óxidos de alumínio. Nos sistemas agrícolas onde não há entrada de nutrientes de fontes externas, a matéria orgânica é a principal fonte de nutrientes, como é o caso da agricultura de subsistência da região semiárida do nordeste do Brasil. Como a matéria orgânica é um atributo químico importante para o uso de diferentes manejos e classificação destes solos e por ter relação com as propriedades dos solos, os quais condicionam as características químicas, físicas e biológicas, a MOS é considerada um indicador da qualidade solo, atuando como fonte de nutriente, retenção de cátions, complexação de metais, fonte de C e energia aos microorganismos do solo, contribuindo na infiltração e retenção de

água, além de ser responsável pela manutenção da sustentabilidade dos solos (MIELNICZUK, 2008; VEZZANI; MIELNICZUK, 2009).

A matéria orgânica é o componente isolado mais importante na sorção de herbicidas (DORES; DE-LAMONICA-FREIRE, 1999; SPADOTTO *et al.*, 2001), devido a forte afinidade que essas moléculas dos compostos têm com a matéria orgânica. Logo essa afinidade pode ser menor quando a matéria orgânica apresentar maior quantidade de cargas negativas em função de valores de pH mais elevados. A maior disponibilidade de sítios negativos da matéria orgânica aumenta a solvatação com a água, tornando-a menos disponível para interação hidrofóbicas com moléculas de hexazinona (Urzedo, 2004).

Os solos das regiões tropicais apresentam alta taxa de mineralização da matéria orgânica, onde os componentes estruturais da MOS, que reagem com o ciclo do carbono orgânico (CO), são um alicerce para o desenvolvimento e produtividade agrícola.

A avaliação da quantidade do carbono no solo, às vezes, não é suficiente devido dois processos, a degradação ou mineralização, e a humificação. No processo de mineralização, os microorganismos envolvidos grande parte do material orgânico transformando-o em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, restando uma pequena parte de compostos fenólicos e compostos lignificados parcialmente transformados, os quais dão origem às substâncias húmicas. As substâncias húmicas apresentam-se, no solo, como a fração orgânica mais estabilizada e, como consequência desta estabilidade, constitui a reserva orgânica do solo. Santos *et al.* (2013) definem as substâncias como complexos que são formados a partir da transformação contínua de resíduos orgânicos no solo.

Cunha *et al.* (2001) destacam a importância do conhecimento das frações húmicas, devido a boa sensibilidade às perturbações causadas pelos sistemas de uso dos solos e também por constituírem a quase totalidade da MOS. Estes autores também destacam que a fração da matéria orgânica denominada de substâncias húmicas apresenta-se no solo como a fração orgânica de maior estabilidade e, constituindo a reserva orgânica do solo, envolvendo assim processos físicos e químicos, tendo como fundamento a solubilidade diferencial entre as diversas frações (STEVENSON, 1982).

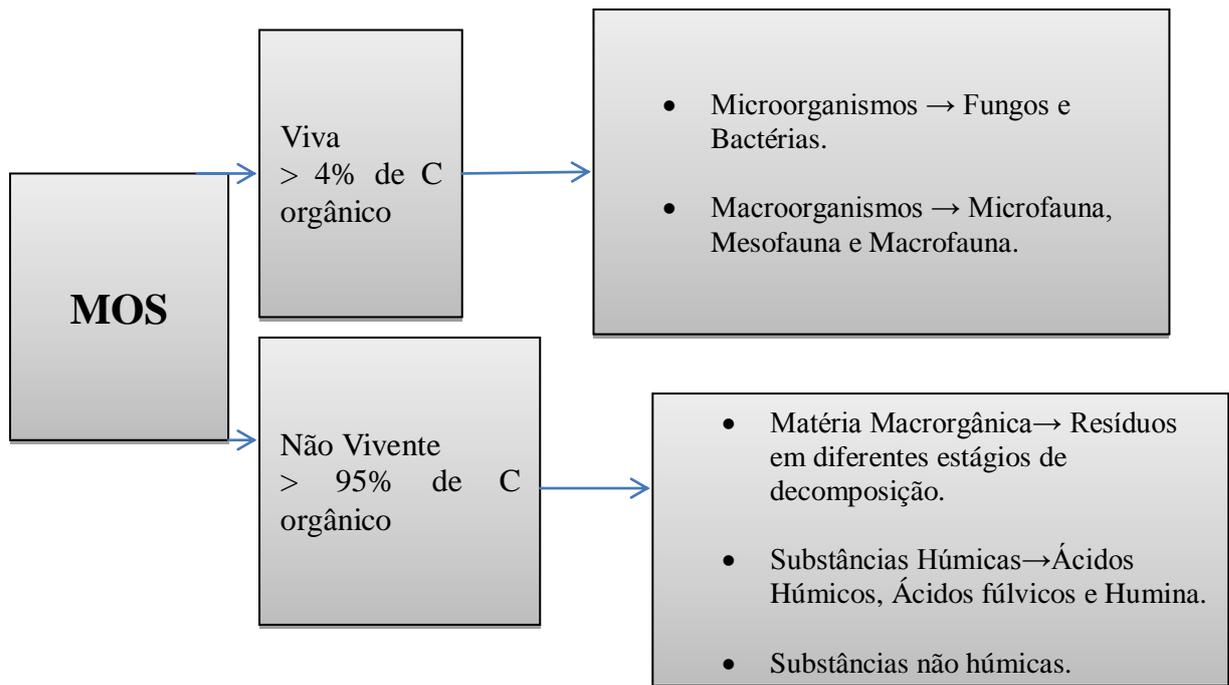
De acordo com Guerra *et al.* (2008) as substâncias húmicas são constituídas por moléculas complexas, heterogêneas e polidispersas, modificadas química e biologicamente que apresentam coloração variando de amarelo à castanho. Suas características são diversas, dentre elas destaca-se a capacidade de formar complexos

solúveis e insolúveis com a água, com íons metálicos e com oxihidróxidos, além da interação com muitos compostos orgânicos e com a fase mineral do solo (MENDONÇA; MATOS, 2005).

A separação em diferentes frações pode ser feita física ou quimicamente, sendo o fracionamento químico mais utilizado em estudos da dinâmica da MOS. As substâncias húmicas são fracionadas em função de sua solubilidade ácido-base, a diferentes valores de pH, em: ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina (HUM), sendo esta separação meramente operacional. Essas substâncias são consideradas indicadores de qualidade para o solo, pois o processo do grau de humificação desse material é subdividido nas frações: ácidos fúlvicos (AF) que possui maior decomponibilidade, contribuindo imediatamente a CTC do solo, ácidos húmicos (AH) que apresenta maior resistência a decomposição, funcionando como reserva e a humina (HU) que não é solúvel em água independentemente do pH. No entanto, a humina pode ter alguma participação nas substâncias não húmicas, como carboidratos, ou outros compostos ligados à fração mineral (THENG; TATE; SOLLENS, 1989; PING *et al.*, 2001).

A **(Figura 3)** apresenta os compartimentos da matéria orgânica do solo responsáveis pelas transformações de compostos orgânicos. Neste contexto o fracionamento da matéria orgânica no solo é de grande importância para liberação de nutrientes às plantas, onde vale salientar que a origem e a qualidade da matéria-prima que origina as substâncias húmicas são fundamentais na relação final entre os ácidos orgânicos e os componentes minerais, químicos e biológicos do solo, promovendo melhores e estáveis interações, com influências diretas na produção e qualidade das produções agrícolas.

Contudo, as substâncias húmicas desempenham um relevante papel na remediação em ambientes anaeróbicos contaminados com compostos orgânicos, tais como, hidrocarbonetos e compostos aromáticos, onde encontram-se envolvidas no processo de oxi-redução de compostos orgânicos, tanto indiretamente, como transportadores de elétrons e diretamente como aceptores de elétrons durante a respiração microbiana (BARREIRO, 2005). Diversos estudos têm demonstrado que meios de cultura com microrganismos puros ou mistos são capazes de acoplarem a oxidação da matéria orgânica com a redução de óxido de ferro (III).



**Figura 3:** Composição e Estrutura da MOS.

As substâncias húmicas, ou húmus, resultam da degradação química e biológica de resíduos animais e plantas e da atividade de síntese por microrganismos (COLEMAN *et al.*, 1989).

### 2.3.2 Mineralogia dos Solos

### 2.3.3 Caracterização e Análise de Solo

Segundo Wastowski *et al.*, (2010) surgiram técnicas espectroscópicas nas últimas décadas utilizadas para determinar e quantificar elementos, que podem de forma prática ser aplicados a ciência do solo, visando dinamizar os processos analíticos por meio de análises mais rápidas e de simples realização, destacando-se como uma importante alternativa, principalmente na identificação mineralógica de solos, rochas, cerâmicas, metais e líquidos, sem a necessidade de destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré-tratamento químico e podendo atingir limites de detecção da ordem de 1 a 20 ppm.

Nas últimas décadas foram desenvolvidas técnicas de caracterização com objetivo de determinar e quantificar elementos, que podem ser aplicadas ao estudo do solo, tendo em vista dinamizar os processos analíticos por meio de análises mais ágeis e

de simples realização. De acordo Vaz Júnior (2010) é com as técnicas espectroscópicas que se tem a resposta analítica vinda da interação do analito, orgânico ou inorgânico, com a radiação eletromagnética em diferentes comprimentos de onda.

As técnicas espectroscópicas são divididas em técnicas atômicas e técnicas espectroscópicas moleculares, onde a primeira observa o efeito da absorção da radiação por um determinado átomo e a segunda técnica observa o efeito da absorção da radiação por uma determinada molécula ou grupamento químico. A aplicação das técnicas espectroscópicas tem aumentado nos últimos anos, isto devido à sua maior praticidade e abrangência quando comparado com outras técnicas. Entre as técnicas de caracterização destacam-se a Difratomia de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX) que surgem para facilitar toda compreensão da dinâmica do solo, buscando estimar e avaliar de modo eficaz e preciso os processos que ocorrem de forma conjunta no solo, a fim de obter informações que consolidem sua sistemática, contribuindo para um melhor desenvolvimento de sistemas agrícolas e conseqüentemente proteção e conservação do solo.

#### *2.3.3.1 Difratomia de Raios-X (DRX) em Solos*

A identificação, caracterização e entendimento das propriedades dos diferentes minerais do solo ajudam na avaliação da sua gênese e nas suas propriedades relacionadas com a classificação e práticas agronômicas, visto que as propriedades químicas e físicas do solo ser amplamente controlada pelos seus minerais, de maneira especial por aqueles constituintes da fração argila que é comumente composta de um ou mais minerais aluminossilicatados secundários e minerais primários herdados diretamente do material de origem. Hendricks e Fry (1930) e Kelley, Dore e Brown (1931), em seus estudos sobre sistema policomposto como o solo, descobriram que as argilas do mesmo continham material cristalino mineral que produzia padrões de difração de raios-X. Desta forma, a investigação da ocorrência de minerais de argila por esse método tornou-se um instrumento valioso no estudo dos solos, principalmente em análises complementares qualitativas.

Estas informações são geradas pelo fenômeno físico da difração e também da interferência, ou seja, quando os raios-X incidem sobre um cristal, ocorre à penetração da radiação eletromagnética na rede cristalina, a partir disso, tem-se várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas. Os raios X interagirão com os elétrons

da rede cristalina e serão difratados. Com o uso de um dispositivo capaz de detectar os raios difratados e traçar o desenho da rede cristalina, a forma da estrutura gerada pelo espalhamento é registrada.

As aplicações da técnica de Difractometria de Raios-X são as mais vastas, visto se tratar uma técnica de grande versatilidade e rapidez na análise de amostras policristalinas, tais como o monitoramento de amostras em laboratório, no controle de qualidade industrial e identificação mineralógica em solos e rochas (ESTEVE *et al.*, 2000; ALBERS *et al.*, 2002; FERREIRA *et al.*, 2003).

Segundo Camargo *et al.* (2009), gibbsita e minerais do grupo da caulinita são os componentes principais da fração argila de solos de regiões tropicais e subtropicais. A cristalinidade desses minerais do solo é refletida nos difratogramas de raios-X, através da alteração de intensidade dos espaçamentos basais ou característicos e/ou alargamento e fusão de "reflexões", com diminuição de intensidade, o que dificulta sua quantificação.

Brighenti, Almeida e Hofer (2012) trabalhando com amostras saturadas de argissolo das Serras dos Tabuleiros do Estado de Santa Catarina mostraram que a diluição dos picos a partir dos valores  $d = 1,384$  nm em direção a valores  $d = 1,000$  nm pelo aquecimento indica que parte das camadas da clorita é expansível, sugerindo também a existência de interestratificados clorita-vermiculita. Além deste, a composição mineralógica da fração argila dos solos estudados foi bastante similar entre os perfis, com predomínio de caulinita, seguida de proporções variáveis de ilita, ou clorita, vermiculita com hidróxi-Al entre camadas e interestratificados de ilita e vermiculita. Timóteo, Polivanov e Bertolino (2014) determinaram a composição mineralógica dos argilominerais de um depósito argiloso no município de Cubati-PB, através da difratometria de raios-X, onde as análises dos resultados possibilitaram avaliar que as amostras apresentam alta concentração de esmectita como principal constituinte mineralógico.

#### 2.3.3.2 Fluorescência de Raios-X (FRX) em Solos

Por ser um dos métodos instrumentais rotineiros empregados nas análises de elementos em rochas, cimentos, dentre outros a Fluorescência de raios X (FRX) (MORI *et al.*, 1999) permite determinar o teor de elementos numa amostra, utilizando as intensidades de raios-x característicos, possibilitando a detecção simultânea de

elementos químicos numa ampla faixa de número atômico e teores (GONÇALVES *et al.*, 2008). Essa análise baseia-se na absorção de raios-X que produz íons excitados eletronicamente que retornam ao estado inicial por transições envolvendo elétrons de níveis de energia mais altos que são caracterizadas pela emissão de raios-X (fluorescência) de comprimentos de onda idênticos àqueles que resultam da excitação produzida por bombardeamento de elétrons.

Esta técnica produz espectros característicos de cada átomo que permitem a identificação qualitativa e quantitativa dos elementos por meio de padrões e/ou banco de dados dos mesmos, logo esse método é complementar as demais análises químicas e físico-químicas. Dentre as vantagens da técnica de Fluorescência de Raios-X, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, a possibilidade de análises simultâneas de elementos químicos presentes nas amostras e a identificação qualitativa e quantitativa destes.

Wastowski *et al.* (2010) buscaram caracterizar as alterações nos níveis dos metais mais importantes para a nutrição de plantas presentes no solo classificado como latossolo vermelho coletado no Centro de Educação Superior Norte do Rio Grande do Sul, submetido a diferentes sistemas de uso e manejos, através da técnica de FRX. Foram quantificados todos os elementos presentes no solo e avaliados os teores dos nove principais metais presentes sob o ponto de vista de nutrição de plantas, sendo estes: Potássio (K), Fósforo (P), Cálcio (Ca), Enxofre (S), Alumínio (Al), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Manganês (Mn) e Ferro (Fe).

Gonçalves *et al.* (2008), avaliaram a mineralogia de um latossolo vermelho distrófico de Ponta Grossa-PR submetido a diferentes manejos, através da técnica de FRX, determinaram os teores dos elementos químicos com presença predominante de Alumínio, Silício, Ferro e Titânio, inferindo a presença dos minerais gibsitita, caulinita, haloisita, montmorilonita e quartzo, em suas amostras .

### 2.3.3.3 Espectroscopia UV-vis

A espectroscopia na ultravioleta visível envolve a espectroscopia de fótons, onde utiliza luz na faixa do visível do ultravioleta e do infravermelho, onde nessas faixas de energia as moléculas sofrem transições eletrônicas moleculares. Para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, a mesma é inserida no caminho óptico do aparelho. Então, luz UV e/ou visível em certo comprimento de onda (ou uma faixa de

comprimentos de ondas) é passada pela amostra. O espectrofotômetro mede o quanto de luz foi absorvida pela amostra.

Amador-Hernández *et al.* (2011) desenvolveram um método analítico simples e confiável, proposto para a determinação espectrofotométrica de hexazinona lixiviados de amostras de água e solo, onde a interferência espectral a partir de matéria orgânica é evitada por meio de uma ferramenta quimiométrica utilizando um sal sódico de ácido húmico. Misturas binárias contendo 0,5-14 mg.mL<sup>-1</sup> de herbicida e de 0 a 30 µg.mL<sup>-1</sup> de sal de sódio de ácidos húmicos foram preparados para o conjunto de calibração. O limite de detecção foi de 0,1 e o limite de quantificação de 0,4 ng.mL<sup>-1</sup>; foi estimada uma precisão de 2,0%, expresso como um desvio padrão relativo em percentagem. Os percentuais de recuperações médias ± limites de confiança foram satisfatórios, cujos valores obtidos em misturas sintéticas seguem (102 ± 2%), bem como em água da torneira (102 ± 1%), água de poço (103,8 ± 0,3%) e lixiviados do solo (96 ± 5%). Infelizmente, uma menor recuperação média foi encontrada para a água do mar (66 ± 15%), provavelmente devido à elevada salinidade da matriz reduz a solubilidade de hexazinona.

#### 2.4 Efeito da Agricultura no uso do Solo

Com a modernização da agricultura brasileira a partir da década de 60, surgiram novos objetivos e formas de exploração agrícola, modificando ainda mais o cenário ambiental do país (BALSAN, 2006). Devido ao intenso uso agrícola a degradação do solo constitui uma das mais preocupantes ações antrópicas negativas sobre o meio ambiente, o qual tem afetado diretamente e indiretamente a vida do homem. Artur *et al.*, (2014) enfatizam que, além da variabilidade natural do solo, as práticas agrícolas de manejo e uso das terras são fatores adicionais de variabilidade. Zanão Júnior *et al.*, (2010) enfatizam as variações que ocorrem na disponibilidade dos nutrientes no solo causados pelo próprio uso e manejo.

De modo geral, as alterações ocorridas nas propriedades químicas do solo devido ao desmatamento e acompanhadas pelo cultivo são diferenciadas por uma alta saturação por alumínio e alta capacidade de troca de cátions, bem como baixa disponibilidade de nutrientes e matéria orgânica do solo (SANTOS *et al.*, 2007). No entanto, tais variações nos aspectos químicos estão sujeitos a outros fatores como classe de solo, fertilidade inicial, clima, cultura implantada, assim como o manejo adotado.

Nesse contexto, é importante o uso do plantio convencional e direto em virtude dos mesmos apresentarem vantagens para um manejo sustentável, assim como diminuição das variações de temperatura do solo, melhoria da estrutura do solo, redução no uso de máquinas, aumento da infiltração e da retenção de água no solo, redução das perdas de água por evaporação e por escoamento superficial, melhor desenvolvimento do sistema radicular da cultura, melhoria no controle de plantas invasoras, redução dos processos erosivos e aumento da eficiência do uso de água pelas plantas (MAROUELLI *et al.*, 2010).

Segundo Yao *et al.*, (2013), compreender e avaliar a qualidade do solo tem cada vez mais importância, em virtude da sociedade se preocupar com a sustentabilidade da base de recursos dos solos, avaliando assim os efeitos das práticas agrícolas como o uso e manejo.

## 2.5 Defensivos Agrícolas

No Brasil, a adoção dos termos agrotóxicos, biocidas, defensivos agrícolas, pesticidas, praguicidas e produtos fitossanitários têm sido marcados por polêmicas e controvérsias há anos. A Lei Federal nº. 7.802 de 11 de julho de 1989, conhecida como “Lei de Agrotóxicos”, foi regulamentada pelo Decreto 4.074/02 que define como:

[...] agrotóxicos e afins - produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento; [...] (BRASIL, 2002).

A legislação federal brasileira, através dessa Lei, adota e define o termo “*agrotóxico*” para ser utilizado em todos os casos, substituindo os demais termos citados acima (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

Em geral os agrotóxicos são empregados em diversos ramos de atividades e aplicações, em particular na agricultura. Essas substâncias podem ser classificadas como

acaricidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas, nematicidas, raticidas, vermífugos, entre outros, de acordo com as pragas que controlam. Os agrotóxicos podem ser também classificados em orgânicos, como carbamatos (nitrogenados), clorados, fosforados e clorofosforados; os inorgânicos, que trazem em suas composições elementos químicos como arsênio, tálio, bário, nitrogênio, fósforo, cádmio, ferro, selênio, chumbo, cobre, mercúrio e zinco e; por fim, os botânicos compostos por nicotina, piretrina, sabadina e retenona.

Dentre essas substâncias destacam-se os inseticidas organoclorados como os ciclodienos; os diclorodifeniletanos e seus derivados, (por exemplo, o DDT e metabólitos, 2,2-bis (p-clorofenil)-1,1-dicloroetileno (DDE) e 1,1-dicloro-2,2-bis-(p-clorofenil)etano (DDD)); os inseticidas à base de organofosforados e carbamatos (como, diclovórs, clorpirifós, parationa, diazinona, carbaril e carbofurano); os fungicidas, (como a vinclozolina usada em frutas e verduras); os herbicidas a base de triazinas, (como atrazina, simazina, linuron, diuron e os seus metabólitos; agrotóxicos organometálicos como tributilestanho (TBT), empregados como moluscicida e inseticida (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

Os herbicidas são compostos químicos que combatem ou controlam plantas. São frequentemente empregados contra ervas daninhas sem causar prejuízo à vegetação desejável (BAIRD, 2001). Representam o maior grupo de produtos químicos usados como agentes de proteção de plantas. Entretanto, com quantidades crescentes de herbicidas produzidos e aplicados, a contaminação dos solos e de sistemas aquáticos superficiais e subterrâneos representa um problema sério ao meio ambiente devido à toxicidade e persistência destes produtos.

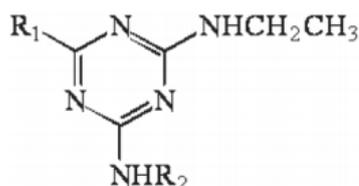
Quanto ao grau de toxicidade referente aos resultados de testes ou estudos realizados em laboratórios, estabelecidos pela portaria nº. 3/MS/SNVS, de 16 de janeiro de 1992, da Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA), os agrotóxicos podem ser também classificados como: I-Extremamente tóxico; II-Altamente tóxico; III-Medianamente tóxico; IV-Pouco tóxico. E ainda por determinação legal, os pesticidas devem apresentar no rótulo uma faixa colorida indicando a sua classe toxicológica, como segue: Classe I (faixa vermelha); Classe II (faixa amarela); Classe III (faixa azul); Classe IV (faixa verde).

### 2.5.1 Triazinas

A partir de 1952, quando a primeira triazina foi sintetizada, este grupo de herbicida vem sendo amplamente utilizado devido a sua característica de flexibilidade, pois pode ser utilizada nas fases de pré e na pós-emergência, além do que podem ser aplicadas juntamente com outros herbicidas para o controle de ervas daninhas de largo espectro (LE BARON; MCFARLAND; BURNSIDE, 2008). Com alta toxicidade e persistência, as triazinas classificadas como triazinona podem contaminar o meio ambiente e culturas. Elas também são perigosos para a saúde humana, causando câncer, defeitos de nascença e interrupção das funções hormonais (CACHO *et al.*, 2003).

As triazinas são muito utilizadas como herbicidas no controle pré e pós-emergente de ervas daninhas nas mais variadas culturas, tais como, milho, cana-de-açúcar, sorgo, abacaxi, banana, café, uvas, entre outras (GARBELINI *et al.*, 2007). São substâncias tóxicas, persistentes no ambiente e potencialmente carcinogênicas para o homem, sendo também importantes contaminantes dos corpos d'água e detectadas inclusive na água de abastecimento público (KLEINSCHMITT, 2007).

As *s*-triazinas possuem um anel heterocíclico de seis membros onde os átomos de carbono e nitrogênio são simetricamente localizados e os substituintes das posições 2, 4 e 6 constituem-se no diferencial entre as várias triazinas disponíveis comercialmente (PACÁKOVÁ; JISKRA, 1996). A **Figura 4** representa a fórmula estrutural das *s*-triazinas, tendo como exemplo a atrazina:



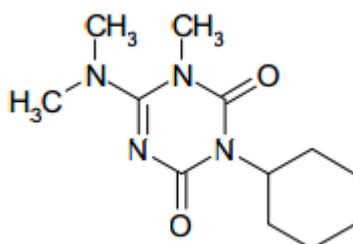
**Figura 4:** Fórmula Estrutural da S-Triazina ( $R_1 = \text{Cl}$ ,  $R_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  – Atrazina)

### 2.5.2 Hexazinona

O herbicida hexazinona, 3-ciclohexil-6-(dimetilamino)-1-metil-1,3,5-triazina-2,4-diona, desenvolvido na década de 80 e empregado no Brasil recentemente principalmente na Região Nordeste, de fórmula molecular  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$  (**Figura 5**) é um herbicida sistêmico, apresentado sob a forma de concentrado solúvel com eficiência no

controle de plantas daninhas, de folhas largas e gramíneas, tanto em pré como em pós-emergência precoce infestantes na cultura da cana-de-açúcar. A hexazinona é bastante solúvel em água e móvel no solo, sendo considerado um importante contaminante de águas (WANG; WANG; TAN, 2005).

As principais razões para a adoção em grandes culturas como o milho, a cana-de-açúcar, o sorgo ou silvicultura são a flexibilidade de aplicação (pré e pós-emergência) e a habilidade de misturar-se com outros herbicidas ampliando o espectro de controle de plantas daninhas (LE BARON; MCFARLAND; BURNSIDE, 2008).



**Figura 5:** Fórmula Estrutural do Hexazinona. **Fonte:** Fao Specifications and Evaluations for Hexazinone, 2011.

O herbicida hexazinona do grupo químico Triazina e classificado como Triazinona, quando ingerido é bastante tóxico ao ser humano e quando utilizado no solo em grande quantidade afeta os organismos que vivem ali, prejudicando assim a qualidade de vida dos agricultores e dos consumidores. A interação entre o herbicida e o solo permite a retenção destas moléculas orgânicas que apresentam correlação positiva com o teor de carbono orgânico e cujos altos valores do coeficiente de sorção indicam maior afinidade do produto com o solo, conseqüentemente, maior persistência e possibilidade de contaminação de águas subterrâneas (OLIVEIRA; BRIGHENTI, 2011).

Mesmo sendo classificado como um herbicida moderno, o hexazinona apresenta tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) de 90 (OLIVEIRA JÚNIOR; REGITANO, 2009) até 145 dias (QUEIROZ *et al.*, 2009), dependendo do tipo de solo e manejo empregados. Durante este período pode haver contaminação do solo e da água uma vez que é lixiviável.

Em um estudo recente, Queiroz *et al.*, (2009) alertam para o risco potencial de contaminação de águas subterrâneas por este agrotóxico em estudos realizados em áreas de cultivo de cana-de-açúcar com Latossolo Vermelho Distrófico da região de Riberão Preto, SP. O hexazinona faz parte da classe I toxicológica, sendo considerado

extremamente tóxico, sendo um herbicida que necessita de monitorização do seu uso, pois os agricultores podem sofrer com seus efeitos como, a ocorrência de irritações na pele, olhos e mucosas, problemas respiratórios, intoxicação colateral, caso seja inalado, além de contaminar o solo se usado em excesso.

As principais características do hexazinona relacionadas ao seu comportamento são apresentadas a seguir (**Tabela 1**).

**Tabela 1: Propriedades físicas e químicas do hexazinona.**

Solubilidade em água em 20 a 25°C; pH = 7	Pressão de vapor: em 20 a 25°C mPa x 10 <sup>3</sup>	Constante da Lei de Henry: Pa m <sup>3</sup> /mol x 10 <sup>-4</sup>	Valor de pK <sub>a</sub>	t <sub>1/2</sub> Tempo de meia-vida	K <sub>oc</sub> Coeficiente de partição octanol e água	log de K <sub>ow</sub>
29.800 ppm	30 mPa	_____	2,2	30 a 180 dias	54 ml/g	1,20

**Fonte:** Cessna, 2008.

De acordo com a **Tabela 1**, o hexazinona apresenta alta solubilidade em água com pK<sub>ow</sub> de 1,20 (CHRISTOFFOLETI; LÓPEZ-OVEJERO, 2005), persistência relativa nos solos (meia-vida de dissipação) de 30 à 180 dias (USDA, 1984), baixo coeficiente de partição octanol e água, K<sub>oc</sub> = 54. De acordo com o valor do K<sub>oc</sub> do hexazinona, este herbicida apresenta fraca sorção ao solo, tendo uma tendência de permanecer na solução do solo.

Todos os tipos de herbicida, incluindo os muito tóxicos, podem ser absorvidos do solo e translocados para todas as partes da planta (via xilema) e em menor intensidade via simplástica (floema), pois quando aplicado às folhas, o herbicida segue o mesmo caminho do açúcar formado pela fotossíntese. Os herbicidas se movem de célula a célula via ectodesmata até atingirem o floema. Movem-se então para o ponto de maior uso de açúcares como pontos de crescimento, folhas em expansão, caules em crescimento, extremidades de raiz e frutos em desenvolvimento.

A translocação pelo floema envolve fluxo de massa na solução. Células do floema são células vivas, portanto herbicidas muito tóxicos podem matar as células e parar a translocação simplástica. O uso mais efetivo de herbicidas de translocação simplástica é conseguido se aplicado quando o máximo de fotossintato está sendo translocado e, em doses pequenas e contínuas para se evitar a morte do floema (SILVA *et al.*, 2011).

### 2.5.3 Dinâmica do Herbicida no Solo

A dinâmica dos herbicidas no solo depende de parâmetros dinâmicos e bastante complexos como vários processos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos que determinam o comportamento dos agrotóxicos no solo. O seu destino no ambiente é governado por processos de retenção (adsorção e absorção), de transformação (decomposição, degradação) e de transporte (deriva, volatilização, lixiviação, escoamento superficial), e por interações destes processos. Além disso, as condições meteorológicas, composição das comunidades de microrganismos no solo, presença ou ausência de plantas, localização da área na topografia e prática de manejo dos solos também podem afetar o destino destes no solo (SPADOTTO *et al.*, 2010).

O comportamento de herbicidas no solo é regulado por um conjunto de processos complexos (Konstantinou *et al.*, 2006), incluindo degradação química, decomposição microbiana (Diao *et al.*, 2010), fotodecomposição (El-Nahhal *et al.*, 2001), sorção por colóides no solo (Alonso *et al.*, 2011), volatilização, escoamento superficial, lixiviação (Jones *et al.*, 2011) e absorção por plantas.

Uma vez no solo as moléculas do herbicida podem ser adsorvidas aos colóides minerais e orgânicos do solo; permanecer dissolvida na água do solo; ser absorvidas pelas raízes das plantas e outros organismos vivos; sofrer degradação química, biológica ou fotodegradação; essas moléculas podem ser volatilizadas, lixiviadas pelas águas das chuvas ou irrigação, ou transportadas superficialmente, quando dissolvidas na água de enxurrada ou adsorvidas em sedimentos de erosão (OLIVEIRA, 2007).

Mesmo quando aplicados sobre as plantas, cerca de 50% da dose total aplicada poderá ter como destino final o solo, o qual atua como o principal receptor e acumulador desses compostos (FARIA, 2004). No solo, vários processos influenciarão o comportamento e a quantidade de agrotóxico disponível na solução do solo ou sorvido nas partículas do solo. Uma vez na solução, estes poderão ser absorvidos pelas plantas, metabolizados e neutralizados. Os processos de sorção-dessorção acontecem corriqueiramente e influenciarão nos processos de degradação microbiológica e na lixiviação dos compostos no solo. Geralmente usa-se um termo mais genérico denominado sorção, que se refere a todos os processos de retenção de forma geral, sem distinção entre os processos de adsorção, partição, absorção e precipitação (KOSKINEN; HARPER, 1990).

No entanto, os processos de retenção e partição são os principais mecanismos envolvidos na sorção de herbicidas. O termo “adsorção” refere-se ao processo de acumulação de um soluto (no caso, o agrotóxico) à superfície de um sólido (no caso, o solo) por forças de atração física ou química. Em contraste à adsorção, o termo “partição” é usado para denotar a retenção em que o soluto penetra na estrutura dos componentes do solo, principalmente na matéria orgânica, por forças comuns à solução, ou seja, por dissolução (por exemplo, por forças de van der Waals) (CHIOU, 1989).

A retenção de um herbicida depende das propriedades físicas e químicas do solo e das moléculas dos agrotóxicos. As características do solo e do meio como tipo e quantidade de argilas, teores de matéria orgânica e pH são fatores que influenciam na sorção destes no solo, e, deste modo, o valor de  $K_d$  (coeficiente de adsorção), pode variar para os herbicidas em tipos de solo diferentes (KASOZI; NKEDI-KIZZA; ZIMMERMAN, 2012; PRADO *et al.*, 2014). Através do coeficiente de adsorção é possível prever a tendência do agrotóxico a ficar adsorvido na matéria orgânica do solo (BARCELÓ; HENNION, 2003).

O uso excessivo desses produtos é preocupante em virtude da contaminação do solo e da água, bem como pelos seus efeitos sobre os seres humanos e outros organismos vivos (INOUE *et al.*, 2003). Esta preocupação em relação ao impacto dos herbicidas em águas subterrâneas e superficiais tem levado a busca por amplo conhecimento sobre a biodegradação e sorção, sendo este último um dos fatores mais importantes que influenciam o destino de agrotóxicos no ambiente, pois controlam a quantidade de produtos químicos disponíveis para transporte e degradação (REGITANO; KOSKINEN; SADOWSKY, 2006).

As características do solo são importantes na mobilidade do herbicida, uma vez que o solo é composto por:

- I. Fase sólida constituída de minerais e matéria orgânica;
- II. Fase porosa depende do teor das frações argila, silte e areia;
- III. Fase líquida constituída por água acrescida de minerais, vários tipos de moléculas orgânicas e substâncias húmicas nela dissolvidas, onde se encontram também as moléculas dos herbicidas, as quais estão sujeitas a inúmeras reações e compostos orgânicos nela dissolvidos formando a solução do solo;
- IV. Fase gasosa composta de ar atmosférico que ocupa o espaço poroso do solo.

O estudo da dinâmica dos agrotóxicos no ambiente é realizado por meio de estimativas das tendências a que os mesmos estão sujeitos de acordo com os três

processos principais de retenção, transformação e transporte. O destino final do agrotóxico após sua aplicação pode ser influenciado por várias condições ambientais como temperatura, umidade, aeração, granulometria, mineralogia da fração argila, matéria orgânica, agregação, biomassa, atividade microbiana, biodiversidade e tipo de cobertura vegetal (OLIVEIRA JÚNIOR; REGITANO, 2009).

#### 2.5.4 Fotocatálise

A fotocatálise é um processo no qual a reação de degradação é catalisada, neste, caso por um semicondutor e envolve a foto excitação de partículas do semicondutor por radiação UV ( $h\nu$ ) fazendo com que um elétron ( $e^-$ ) da banda de valência (BV) seja transferido para a banda de condução (BC) resultando na criação de vacâncias ( $h^+$ ) na BV e elétrons na BC. A radiação solar como fonte de energia pode ser utilizada conferindo ao processo importante no valor ambiental (BERNARDES *et al.*, 2011). O destino do herbicida no solo ocorre por meio de processos de transformação, transporte e retenção.

Os processos de transformação conhecidos como degradação promovem mudanças na estrutura química das moléculas do herbicida, ou seja, desdobram a estrutura molecular do herbicida em componentes menores ou mais simples por meios bióticos ou abióticos.

Uma forma de degradação abiótica é a química, que corresponde a um mecanismo primário de quebra de alguns herbicidas, o qual envolve reações de hidrólise, oxidação e redução. A ocorrência e a taxa destas reações dependem do tipo de solo e das condições climáticas, assim, temperatura, umidade, pH e adsorção, além das propriedades físicas e químicas dos herbicidas determinam que tipo e a intensidade da reação química (FERRI; RIZZARD, 2001).

O transporte de herbicidas representa a movimentação destes dentro e fora da matriz do solo, assim como a maneira pela qual os herbicidas atingem as águas subsuperficiais e a atmosfera. Como forma de transporte de herbicidas pode-se citar o escoamento superficial (*runoff*) representado pelo movimento em superfície dos herbicidas; a volatilização como a perda na forma de vapor; o movimento vertical no perfil do solo, conhecido como lixiviação. Segundo Carvalho (2013) o transporte é o processo em que não ocorre alteração na estrutura química dos herbicidas, mas

envolvem a retirada ou o carregamento desses produtos para longe do local alvo da aplicação (solo ou planta).

Retenção é um dos processos que apresenta habilidade de reter uma molécula orgânica no solo, 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.

No ambiente os agrotóxicos tem seu comportamento influenciado por quatro fatores como temperatura, precipitação, vento e CO<sub>2</sub>. Devido à insolação e, conseqüente aumento de temperatura, após a aplicação dos agrotóxicos estes poderão ser volatilizados, passando do estado líquido para o estado gasoso, sendo acumulados na atmosfera. Uma vez na atmosfera estes poderão ser depositados por via úmida através das chuvas ou por ação dos ventos.

Segundo Goel, McConnel e Torrents (2005), uma característica desta deposição úmida é a elevada concentração dos agrotóxicos no início da chuva. Também poderá ocorrer o escoamento superficial (*runoff*) e deriva, sendo estes apontados por Otieno *et al.* (2013) como os mais importantes caminhos de transferência dos agrotóxicos para outros locais e para as águas superficiais. Ainda de acordo com estes autores, a precipitação é o fator que direcionará o escoamento superficial e as perdas de solo. Nos corpos aquáticos os agrotóxicos se acumularão nos sedimentos e podem entrar na cadeia alimentar, bioacumulando-se.

De acordo com as características de cada agrotóxico, estes podem ficar mais ou menos fortemente aderidos às partículas do solo, apresentando uma suscetibilidade maior ou menor de lixiviação e, conseqüentemente, um maior ou menor risco de contaminação de águas superficiais e/ou subterrâneas.

## 2.5.5 *Uso de Fotocatalisadores para Fotodegradação de Herbicidas em Solo*

### 2.5.5.1 *Dióxido de Titânio*

O titânio é o nono elemento mais abundante na crosta da Terra, é um elemento litófilo e tem uma forte afinidade por oxigênio. O titânio é um metal de brilho prateado, mais leve do que o ferro e quase tão forte quanto o aço. Existem poucos materiais que possuem a resistência à ação de cargas e corrosão como o metal titânio (QUEIROZ FILHO; AMORIM NETO, 2012). Apesar de todas essas aplicações, segundo Silva

Filho (2007), cerca de 95% do titânio utilizado no mundo não é aplicado em forma metálica, mas sim na forma do óxido.

As matérias primas para sua produção são os minerais ilmenita, rutilo, rutilo sintético, leucoxeno e anatase natural. A ilmenita é encontrada em depósitos naturais na Noruega, Rússia, Finlândia, Canadá e Estados Unidos. Também podem ser encontradas em areias de fácil processamento na África do Sul, Austrália, Índia, Brasil, Malásia e Egito. A Austrália é o maior produtor do dióxido de titânio na forma cristalina rutilo. No Brasil são encontrados os depósitos mais ricos do mundo de anatase natural (CANDAL; BILMES; BLESÁ, 2001).

Segundo Queiroz Filho e Amorim Neto (2009), titânia, ou dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), é o semicondutor amplamente estudado com várias aplicações nas áreas elétricas, óticas e eletroquímicas das quais se pode destacar: sensoriamento de gases e umidade e a aplicação em um grande número de processos catalíticos.

#### *2.5.5.2 Propriedade Fotocatalíticas do Dióxido de Titânio*

O  $\text{TiO}_2$  é o catalisador mais utilizado na fotodegradação, por não ser tóxico, ter preço baixo, ser insolúvel em água, possuir foto-estabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH e a possibilidade de ativação pela luz solar. É um material sólido, possui boas propriedades dielétricas, tem excelente absorção no espectro ultravioleta, alta estabilidade e biocompatibilidade, além de ser um semicondutor que se encontra em três formas alotrópicas como anatasio, rutilo e brookita.

A forma anatasio é aquela que apresenta maior atividade fotocatalítica, sendo grandemente usada como fotocatalisador devido a sua alta eficiência e baixo custo. Na forma rutilo e anatasio três átomos de titânio são coordenados a seis átomos de oxigênio, enquanto como brookita se cristaliza no sistema ortorrômbico.

Entre os diferentes fabricantes, o  $\text{TiO}_2$  fabricado pela Degussa denominado P25 (80% anatase) é o mais comumente utilizado e pesquisado. Este é reconhecido por sua alta fotoatividade, que se deve a sua alta área superficial, em torno de  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e a sua complexa microestrutura cristalina, resultante do método de preparação que promove melhor separação de cargas, inibindo a recombinação (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

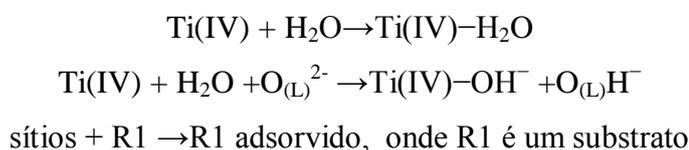
O catalisador mais empregado para o estudo e desenvolvimento de processos fotocatalíticos heterogêneos é o  $\text{TiO}_2$ , na forma de anatase. Apesar de suas inúmeras vantagens, o  $\text{TiO}_2$  apresenta energia de band gap em torno de 3,2 eV, o que faz com que

seja eficaz em radiações de até 385 nm, inviabilizando a sua utilização sob a irradiação visível (SILVA; LANSARIN, 2013).

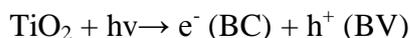
O TiO<sub>2</sub> é o semiconductor mais utilizado em fotocatalise, e por esta razão, várias propriedades já foram exaustivamente estudadas. Tem sido mostrado que a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO<sub>2</sub> são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entres outros fatores. Dependendo das fases cristalinas presentes, as quais vão variar com o pré-tratamento, pós-tratamento e o método de preparação do TiO<sub>2</sub>, partículas com estruturas anatásio e/ou rutilo são obtidas. Muitos pesquisadores argumentam que a forma rutilo é menos fotoativa que o anatásio ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica, enquanto outros atribuem uma atividade seletiva junto a certos substratos. Em consequência do exposto, a forma anatásio é preferencialmente usada (ZIOLLI; JARDIM, 1998).

Ziulli e Jardim (1998) resumiram as principais etapas propostas do mecanismo geral para fotocatalise heterogênea utilizando TiO<sub>2</sub> como fotocatalisador e que se seguem:

Etapa I: Adsorção na partícula do catalisador (aqui usando o TiO<sub>2</sub> como exemplo)

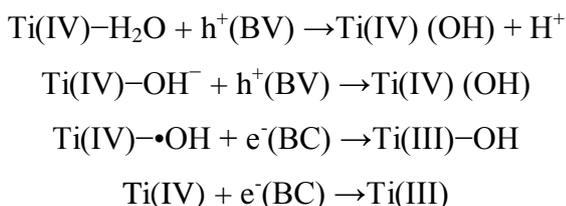


Etapa II: Excitação do semiconductor

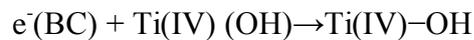


Onde: **BC** é a banda de condução, **BV** é a banda de valência e **h<sup>+</sup>** uma vacância

Etapa III: Manutenção das cargas



#### Etapa IV: Recombinação das cargas

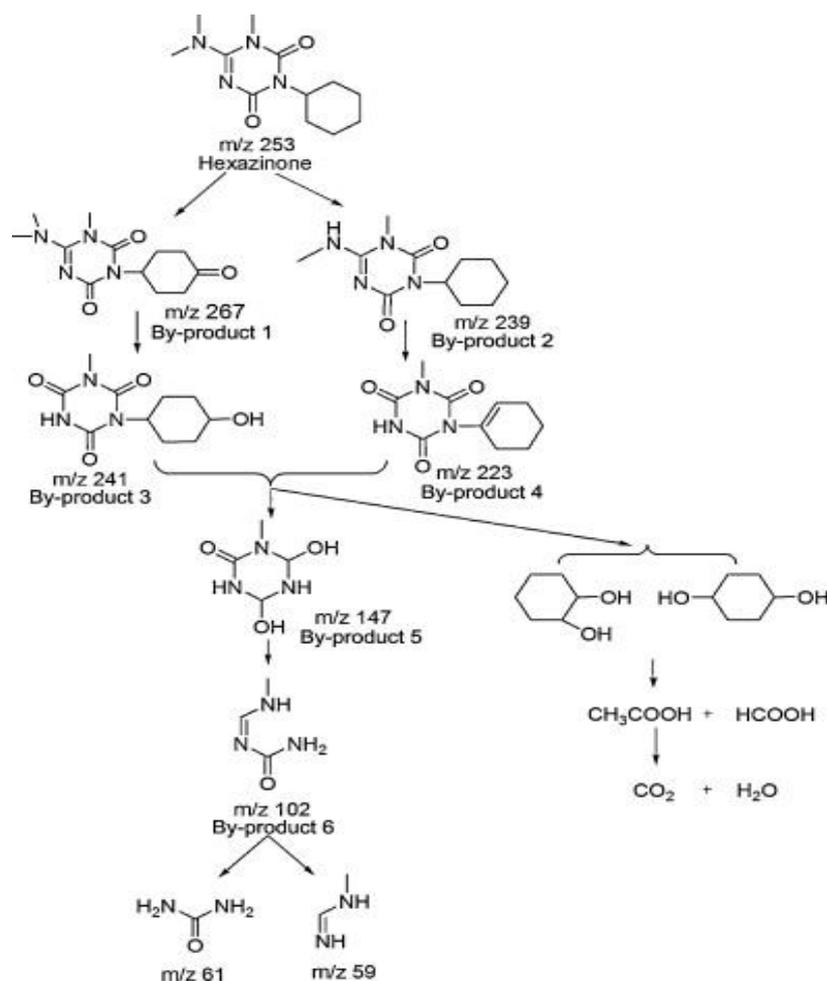


Para se compreender o mecanismo da reação do  $\text{TiO}_2$  na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos é necessária a compreensão dos mecanismos em três sistemas distintos que podem ser estudados pela química do estado sólido, química de interface e química de solução. A ideia é iniciar pelo semiconductor puro e isolado, para se chegar aos produtos finais de uma fotodegradação completa, ou seja,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (ZIOILLI; JARDIM, 1998).

Independentemente do mecanismo seguido, a fotocatalise tem se mostrado como uma tecnologia bastante promissora no combate de poluentes, e juntamente com outros tipos de processos oxidativos emergentes certamente deverão substituir, em médio prazo, muitas das chamadas tecnologias convencionais (ZIOILLI ; JARDIM, 1998).

#### 2.5.6 Fotodegradação do Hexazinona

O processo de fotodegradação da hexazinona começa quando as moléculas do pesticida absorvem energia luminosa, sendo que isto causa a excitação de elétrons e pode resultar na quebra ou na formação de ligações químicas. O dióxido de titânio nanoestruturado na presença da radiação UV pode ser empregado para a degradação de agrotóxicos. É nessa perspectiva que o dióxido de titânio nanoestruturado é utilizado com a finalidade de promover a fotodegradação de agrotóxicos orgânicos como o hexazinona presente no solo, utilizando radiação ultravioleta. A seguir são apresentados os produtos intermediários da degradação fotocatalítica completa do hexazinona (**Figura 6**).



**Figura 6:** Prováveis produtos da fotodegradação catalítica do hexazinona. **Fonte:** MEI *et al.* (2012).

### 2.5.7 Análise e Quantificação do Hexazinona e outros Agrotóxicos

Vários trabalhos empregaram diferentes metodologias para a determinação da adsorção e/ou dessorção do hexazinona em solo, tais como HPLC/UV-vis (QUEIROZ *et al.*, 2009; KODESOVÁ *et al.*, 2011) e contagem por cintilação líquida (OLIVEIRA JÚNIOR; KOSKINEN; FERREIRA, 2001).

Para o monitoramento do hexazinona em solo encontram-se na literatura trabalhos utilizando técnicas como HPLC/UV-vis (BOUCHARD; LAVY, 1983; QUEIROZ *et al.*, 2007), eletroforese capilar e HPLC/UV-vis (KUBILIUS; BUSHWAY, 1998), UPLC MS/MS (MEI; DU; CEN, 2011), CG/MS (ZHU; LI, 2002) e espectroscopia UV-vis (AMADOR-HERNADEZ; VELASQUES-MANGANERES; MARQUES-REYES, 2011).

Para a quantificação do hexazinona em água foi empregado HPLC/UV-vis (FERRACINI *et al.*, 2005; QUEIROZ *et al.*, 2005).

Na avaliação da biodegradação do hexazinona no solo utilizaram HPLC/UV-vis (WANG *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2012).

Ainda aplicaram UPLC MS/MS na avaliação da fotodegradação UV do hexazinona com TiO<sub>2</sub>-P25 em água (MEI *et al.*, 2012) e HPLC/UV-vis na fotodegradação UV de hidrocarbonetos poliaromáticos em superfície de solo com TiO<sub>2</sub>-P25 (ZHANG *et al.*, 2008), na fotodegradação sob luz solar de diuron em solos com TiO<sub>2</sub>-P25 (HIGARASHI; JARDIM, 2002), na fotodegradação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV do hexazinona em água (MARTINS *et al.*, 2014) e no estudo da fotólise UV de atrazina em superfície de solo aplicando (GONG *et al.*, 2001).

Assim, predomina a análise por HPLC/UV-vis na maioria das pesquisas encontradas, independentemente da finalidade dos estudos.

Segundo Amador-Hernández *et al.* (2011), para a análise de pesticidas formulados, o CIPAC (Collaborative International Pesticides Analytical Council) propõe a quantificação de hexazinona por cromatografia líquida em coluna C8, utilizando água-acetonitrila 50:50 (v/v) como eluente e detecção a 254 nm. No Brasil, Queiroz *et al.* (2005) em Comunicado Técnico da Embrapa monitoraram hexazinona em água subterrânea por cromatografia líquida de alta eficiência utilizando coluna de fase reversa C18 e fase móvel metanol/água 50:50 (v/v) como efluente com detecção e quantificação a 247 nm. Posteriormente, Queiroz *et al.*, (2007) apresentaram um método para determinação simultânea de hexazinona e diuron em amostras de solo, onde a extração foi feita com metanol e as análises realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência utilizando os mesmos parâmetros mencionados no trabalho de Queiroz *et al.*, 2005, com exceção da fase móvel que foi metanol/água 70:30 (v/v).

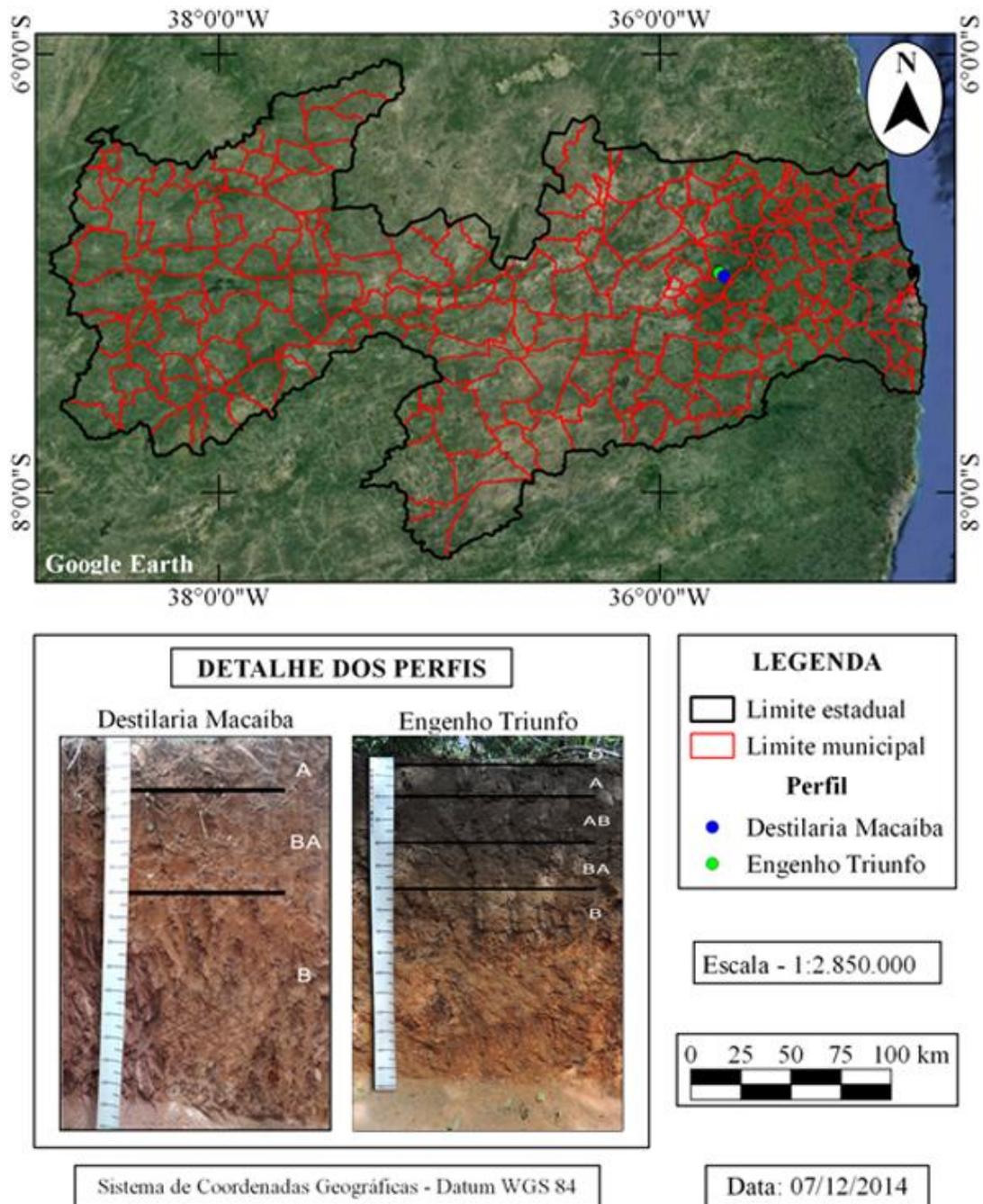
É importante considerar-se um método mais simples, econômico e ambientalmente adequado, que não utilize solventes orgânicos para a extração e a quantificação do hexazinona, principalmente porque as técnicas convencionalmente empregadas, tais como cromatografia líquida de alta eficiência ou cromatografia gasosa (HPLC/CG) comumente empregadas, geram resíduo e apresentam alto custo frente às técnicas espectroscópicas na região do UV-vis.

### 3 MATERIAL E MÉTODO

#### 3.1 Localização e Descrição da Área de Estudo

O trabalho foi desenvolvido no Engenho Triunfo e na Destilaria Macaíba localizados no município de Areia e Alagoa Nova, situados entre as latitudes 06°59'51" e 07°00'46" Sul e as longitudes de 35°43'47" e 35°42' 36" Oeste de Greenwich, respectivamente. O município de Areia conta com uma população de 23.829 habitantes e uma área de 269,494 km<sup>2</sup>, já o município de Alagoa Nova apresenta uma população de 20.294 habitantes e uma área de 122,255 km<sup>2</sup> (IBGE, 2013).

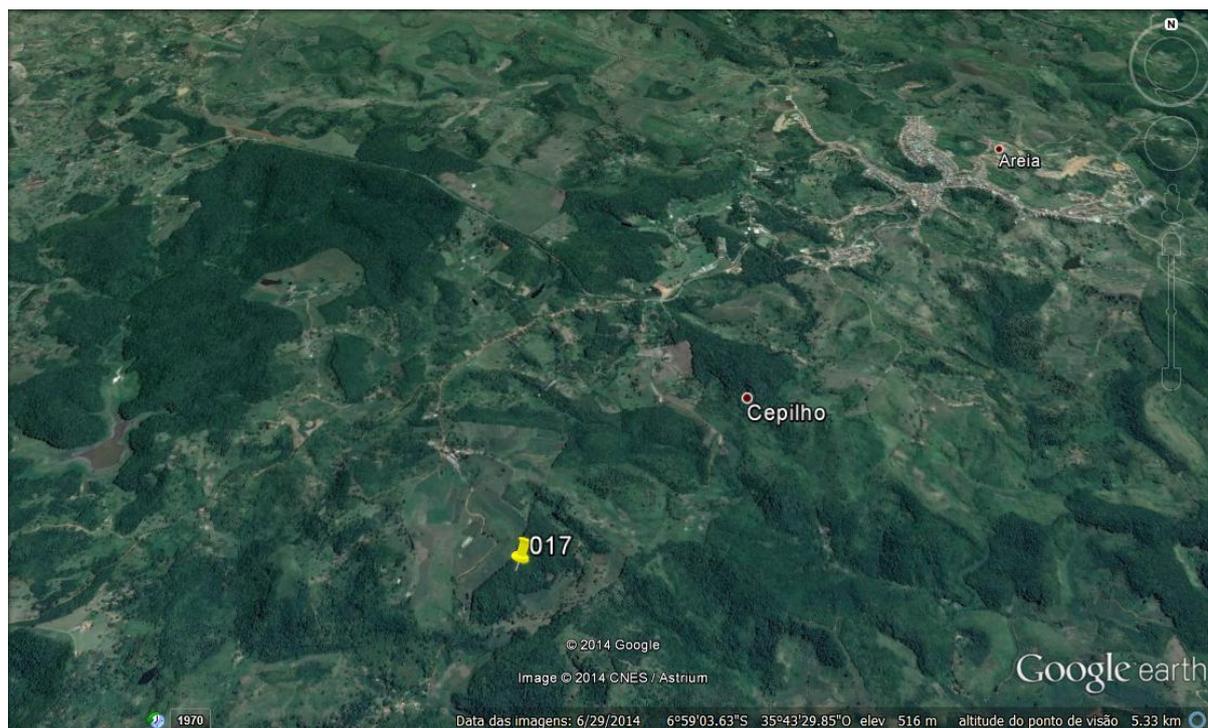
Foram escolhidas 02 (duas) áreas dentro das propriedades, sendo as mesmas selecionadas juntamente com a participação dos proprietários, pois, a proposta de pesquisa envolvia um estudo em área de reserva hipoteticamente livre de contaminação por agrotóxicos (**Figura 7**). Realizou duas coletas respectivamente, pois a coleta 1 foi referente a abertura das trincheiras, utilizada para caracterização dos solos, já a coleta 2 foi referente as amostras compostas, com a finalidade de serem utilizadas no estudo de fotodegradação catalítica do herbicida hexazinona.



**Figura 7:** Mapa de localização dos perfis de duas classes de solos representativas da região paraibana, município de Areia e Alagoa Nova-PB.

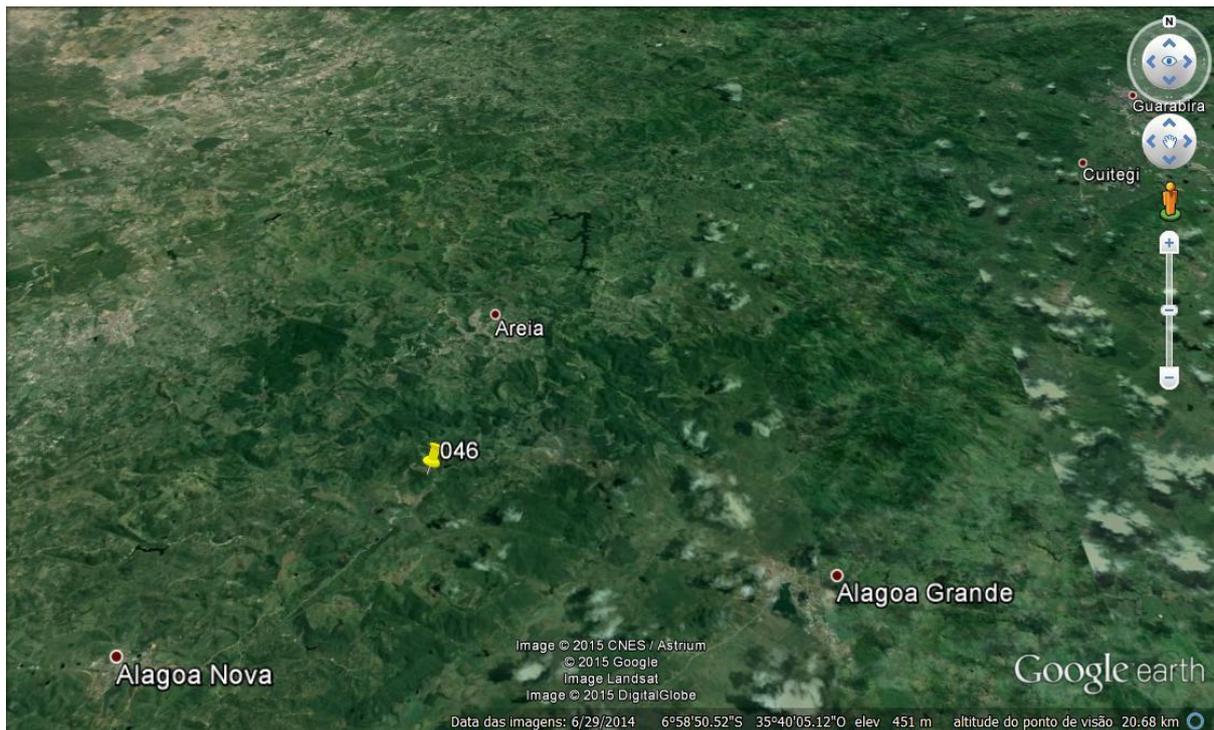
A escolha dessas áreas se deu em função do tempo de conservação dos solos devido seu uso atual ser de Reserva Florestal, bem como de sua semelhança com o solo dos canaviais que apresentam mata secundária em declive suave ondulado, com vales profundos em forma de V. Há, contudo, trechos do interior do planalto com relevo menos acidentado com formas colinosas limitando vales relativamente amplos em forma de U e vegetação primária de Floresta Ombrófila Aberta (**Figuras 8 e 9**).

O Engenho Triunfo localiza-se a 6 km da sede do município de Areia, na região do Sítio Macacos, sendo fundado em 1994. Com mais de 100 hectares de área, apresenta grande produção de cana-de-açúcar, sendo este o único cultivo no local. O Sítio do Engenho Triunfo nos últimos anos destaca-se como o maior produtor de cachaça artesanal da Paraíba. A área de estudo (A1) e o perfil (P1) localizam-se na área de reserva, contando com 12 hectares e próxima da plantação de cana-de-açúcar, que contém aproximadamente 45 hectares, conforme **(Figura 8)**.



**Figura 8:** Ponto 017 – Mapa de localização do perfil 1 de classe de solo representativa da região do município de Areia-PB.

Já à Destilaria Macaíba encontra-se a 7 km da sede do município de Areia, localizada em Alagoa Nova-PB, sendo fundada em 1984. Com mais de 420 hectares de área, apresenta grande produção de cana-de-açúcar, sendo este o único cultivo no local. Nos últimos anos, no setor econômico têm crescido aceleradamente, destacando-se como o maior produtor de cachaça de coluna da Paraíba. A área de estudo (A2) e o perfil (P2) localizam-se na área de reserva, contando com 210 hectares e próximo da plantação de cana-de-açúcar que contém aproximadamente 444 hectares, como indicado a seguir **(Figura 9)**.



**Figura 9:** Ponto 046 - Mapa de localização do perfil 2 de classe de solo representativa da região do município de Alagoa Nova-PB.

### 3.1.1 Coleta dos Solos para Fins de Classificação

Para fins de caracterização do solo, foram abertas duas trincheiras (P1 e P2) referente à primeira coleta, medindo 1,5 m de comprimento e 1,2 m de largura e 2,0 m de profundidade, de acordo com os trabalhos de levantamento de solos descrito por Santos *et al.*, (2013). Além dos perfis, foram feitas observações dos solos e sondagem do relevo e vegetação do ambiente. Na trincheira foi realizada a descrição morfológica e a coleta de amostras de solos para fins analíticos seguindo as recomendações do Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo (SANTOS *et al.*, 2013). A nomenclatura dos horizontes diagnósticos e a classificação taxonômica dos solos foram realizadas de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos - SiBCS (EMBRAPA, 2013), em virtude de apresentar um enfoque agrícola, considerando subsídios de interesse essencialmente agrícola em níveis categóricos mais altos.

Os dados sobre os limites da área das propriedades foram obtidos por meio do georreferenciamento dos pontos do contorno, utilizando o GPS Garmin 76, a partir de um caminhamento por todo o perímetro e registrado dos pontos de referência. Os dois perfis descritos e coletados foram selecionados para este trabalho, como P1, o solo descrito no terço

médio da encosta e P2, o solo descrito no terço superior da encosta representativas da área de estudo. Portanto o perfil 1 e o perfil 2 foram classificados obedecendo todos os critérios estabelecidos pelo SiBCS (EMBRAPA, 2013), com base preferencialmente, na descrição morfológica.

## 3.2 Análises Laboratoriais

### 3.2.1 Análises Físicas

As amostras de solos coletadas nos perfis foram analisadas no Laboratório de Física do Solo do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal da Paraíba (DSER – UFPB). As amostras deformadas foram secas ao ar, destorroadas e passadas em peneira de malha de 2 mm, obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA). As análises físicas foram realizadas de acordo com o Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA, 1997) e incluíram análise granulométrica - determinada pelo método de Hidrômetro de Boyoucos. Este método baseia-se na Lei de Stokes, ou seja, na taxa de sedimentação das partículas sólidas em água para as frações silte e argila, e peneiragem para a fração areia. As frações areia foram separadas em peneira de malha 0,053 mm de diâmetro e, em seguida, fracionadas em areia muito grossa, areia grossa, areia média, areia fina e areia muito fina, seguindo a classificação da EMBRAPA (1997).

Como mencionado acima, a fração argila foi separada por sedimentação e a fração silte por diferença; já a argila dispersa em água – utilizou a mesma metodologia que foi utilizada para a análise granulométrica, retirando apenas o dispersante químico; Grau de floculação – foi calculado utilizando-se a fórmula:  $GF = [(argila\ total - argila\ natural) / argila\ total] \times 100$ ; Densidade das partículas ( $D_p$ ) – foi medida pelo método do balão volumétrico que tem como base o volume de álcool gasto para completar a capacidade de um balão volumétrico de 100 mL, contendo 40 g de solo seco em estufa (TFSE); Densidade do solo ( $D_s$ ) – foi determinada pelo método da proveta que tem como base a determinação da massa de solo compactado necessário para completar o volume de uma proveta de 1000 mL; Por fim, foi obtida a Porosidade total (PT) – calculada a partir da densidade do solo e densidade das partículas pela fórmula:  $PT = (1 - D_s/D_p) \times 100$ .

### 3.2.3 Análises Químicas

As amostras de solos coletadas foram analisadas no Laboratório de Química e Fertilidade do Solo, Departamento de Solos e Engenharia Rural, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba (DSER/CCA/UFPB), seguindo as recomendações do Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA, 1997).

Foram realizadas as seguintes análises: pH em água e KCl mol L<sup>-1</sup> na proporção de 1:2,5 (relação solo:solução), teores de cálcio, magnésio, potássio, sódio, alumínio trocável, hidrogênio, Valor de T (CTC efetiva), Valor de V% (saturação por bases), m (saturação por alumínio), P assimilável, carbono orgânico, acidez potencial (H<sup>+</sup>+Al<sup>3+</sup>), nitrogênio, carbono, matéria orgânica e o seu fracionamento. As análises químicas foram feitas em triplicatas conforme metodologias descritas no item 3.2.3.1. A partir desses dados, foram calculados: soma de bases (S), Valor de T (capacidade de troca de cátions (CTC efetiva)), saturação por bases (V%) e porcentagem de saturação por alumínio (m%).

#### 3.2.3.1 Parâmetros Físico-Químicos

Os parâmetros físico-químicos Foram baseados no Manual de Métodos de Análise de Solo (EMBRAPA, 1997), destacando-se pH em água e KCl - medição da concentração efetiva de íons H<sup>+</sup> na solução do solo em pHmetro, eletronicamente, por meio de um eletrodo combinado, imerso em suspensão de solo: solução (água, KCl ou CaCl<sub>2</sub>) na proporção de 1:2,5; Cátions trocáveis (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, e Na<sup>+</sup>) - Ca<sup>2+</sup> trocável, extraído com solução KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e determinação complexométrica em presença do indicador ácido calcon carbônico; Mg<sup>2+</sup> é obtido por diferença por duas titulações anteriores (Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>); Na<sup>+</sup> extração realizada com solução diluída de ácido clorídrico (Mehlich 1) e posterior determinação pelo fotômetro de chama; K<sup>+</sup> extraído com solução diluída de ácido clorídrico (Mehlich 1) para posterior determinação por espectrofotometria de chama; Valor de S (Soma de bases) - calculada somando-se os teores de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e quando estão disponíveis Na<sup>+</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> trocáveis; Alumínio Trocável (Al<sup>3+</sup>) - extração com solução KCl 1 mol L<sup>-1</sup> e determinação volumétrica com solução diluída de NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup> na presença de azul de bromotimol como indicador; Hidrogênio (H<sup>+</sup>) calculado pela diferença entre o H<sup>+</sup>+ Al<sup>3+</sup> potencial e o Al<sup>3+</sup> trocável; Fósforo disponível - extraído por Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol

L<sup>-1</sup>) e determinado em fotocolorímetro na presença de ácido ascórbico e Acidez potencial (H<sup>+</sup>+Al<sup>+3</sup>) - extraída com acetato de cálcio tamponado a pH 7,0 e determinado volumetricamente com solução de NaOH em presença de fenolftaleína como indicador.

### 3.2.3.2 Carbono Orgânico

O carbono orgânico do solo (CO) foi quantificado por oxidação da matéria orgânica via úmida, empregando-se solução de dicromato de potássio em meio sulfúrico, com fonte externa de calor (EMBRAPA, 1997). Aproximadamente 0,5 g de solo, triturado e passado por peneira de 0,2 mm, foi pesado e transferido para Erlenmeyers de 250 mL. Adicionou-se 10 mL da solução de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,167 mol L<sup>-1</sup> com ajuda de uma pipeta volumétrica, em seguida acrescentou-se 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado.

Colocou-se então um condensador na extremidade superior de cada Erlenmeyer o qual foi levado a placa aquecedora a 200°C deixando em fervura branda por 5 min. Em seguida, após esfriar por 15 minutos, adicionou-se 80 mL de H<sub>2</sub>O destilada mais 2 mL de ácido ortofosfórico concentrado e 3 gotas da solução indicadora de difenilamina 1% (m/V) para titulação com a solução de sulfato ferroso amoniacal 0,4 mol L<sup>-1</sup>. O ponto de viragem da titulação é nítido, passando de azul escuro para verde. Nas mesmas condições foram feitos 2 brancos controles da mesma forma que para as amostras, porém sem o solo. A quantidade de carbono orgânico foi calculada com base no volume da solução de Sal de Mohr gasto na titulação da amostra de acordo com a equação (EMBRAPA, 1997):

$$CO = \frac{(V_b - V_a) \cdot C_{Fe^{2+}} \cdot 0,003 \cdot 1,724 \cdot 1000}{0,5}$$

em que:

CO = carbono orgânico, g kg<sup>-1</sup>

V<sub>b</sub> = volume gasto na titulação do branco, ml;

V<sub>a</sub> = volume gasto na titulação da amostra, ml;

C<sub>Fe<sup>2+</sup></sub> = 10 . 0,167 . 6/V<sub>b</sub> ;

0,003 = massa equivalente do carbono (massa atômica/valência) é o resultado da relação entre o n° de mols de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup> que reage com Fe<sup>+2</sup> (1/6), multiplicado pelo n° de mols de Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup> que reage com C<sup>0</sup> (3/2), multiplicado pela massa atômica do C (12), unidades se houver;

1,724 = este fator é utilizado em virtude de se admitir que, na composição média da matéria orgânica do solo, o carbono participa com 58%, unidades se houver;

100 = fator de conversão, em  $\text{mg mg}^{-1}$  para  $\text{dag kg}^{-1}$ .

0,5 = peso da amostra, em g.

### 3.2.3.3 Nitrogênio

O nitrogênio total (NT) conforme empregado na fórmula abaixo foi quantificado pela digestão do solo com ácido sulfúrico e mistura digestora, seguida de destilação a vapor com hidróxido de sódio e titulação do coletado em solução de ácido bórico, como indicador, com solução padronizada de ácido clorídrico (método de Kjeldahl), conforme metodologia descrita em EMBRAPA (2006).

Para esta análise 0,5 g de solo moído, passado em peneira de 2 mm, foi transferido para tubo de digestão ao qual adicionou-se 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. A digestão de cada amostra foi realizada durante 30 minutos até chegar a uma temperatura de 350°C. Ao esfriarem as amostras, adicionou-se 0,5 mL de peróxido de hidrogênio, colocando-as novamente na placa aquecedora por 8 minutos. Após esse processo estas foram retiradas quando a solução estava clara, isto é, quando foi eliminado todo peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) restante que se encontrava nas amostras. Em seguida deixou-se esfriar por cerca de 12 minutos. Após resfriamento, o conteúdo de cada tubo foi destilado e o NT foi quantificado pela titulação do destilado com solução padronizada de HCl 0,071 mol L<sup>-1</sup>. O NT foi calculado conforme a equação.

$$NT = V_{am} - V_{pb} \times M_{HCl} \times PM$$

NT = Nitrogênio total, g kg<sup>-1</sup> de solo;

V<sub>am</sub> = volume de ácido clorídrico, em mL, gasto na titulação da amostra;

V<sub>pb</sub> = volume de ácido clorídrico, em mL, gasto na titulação da prova em branco;

M<sub>HCl</sub> = Molaridade do ácido clorídrico = 0,071 mol L<sup>-1</sup>

N = massa atômico do nitrogênio = 14 g mol<sup>-1</sup>

Com base nos resultados dos teores de CO e NT do solo foi calculada a relação C/N:

$$\text{Relação } C/N = C / N$$

C/N = Relação carbono e nitrogênio, g kg<sup>-1</sup>;

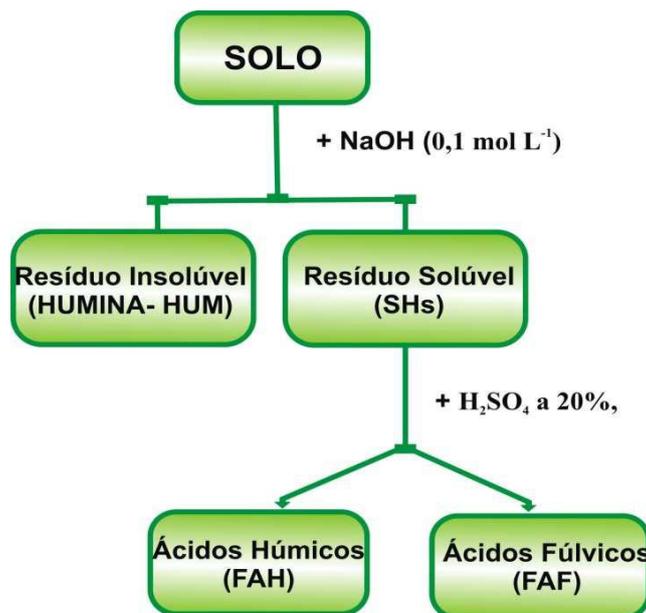
C = Valor de carbono orgânico total de cada amostra, g kg<sup>-1</sup>;

N = Teor do nitrogênio total de cada amostra, g kg<sup>-1</sup>.

A relação C/N determina o processo de decomposição, mineralização e disponibilidade de nitrogênio para as plantas, pois a mineralização da MOS é de grande importância para que o N orgânico seja aproveitado pelas plantas, pois os microorganismos do solo utilizam o nitrogênio (N) como fonte de energia e o carbono (C) proveniente dos restos de vegetais para formar tecidos do próprio corpo, o solo apresenta entrada de carbono em virtude da adição de matéria orgânica resultante da síntese de compostos orgânicos durante a fotossíntese.

#### *3.2.3.4 Fracionamento da Matéria Orgânica*

O fracionamento químico das substâncias húmicas foi feito em triplicata no Laboratório de Matéria Orgânica, Departamento de Solos e Engenharia Rural, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba (DSER/CCA/UFPB) localizado na cidade de Areia, baseado nos conceitos e na metodologia estabelecidos pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas, adaptados por Benites, Madari e Machado (2003). De acordo a técnica da solubilidade diferencial, foi realizada a separação dos ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) e humina (HUM), logo após a extração, o teor de C orgânico nos extratos das frações foi determinado, de acordo com os conceitos de frações húmicas estabelecidos pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (SWIFT, 1996). Abaixo é demonstrado o processo de separação das frações orgânicas (**Figura 10**):



**Figura 10:** Método de extração e fracionamento da matéria orgânica do solo. **Fonte:** Benites, 2003.

### 3.2.4 Análise Estatística

Na análise dos dados, os usos do solo foram os tratamentos, e considerou-se o delineamento inteiramente casualizado (DIC). Os efeitos dos tratamentos dos perfis de cada solo sobre as suas propriedades químicas e físicas foram testados por meio da análise de variância (ANOVA) pelo software SAS 9.0. Foram analisados os resultados obtidos das análises químicas nos horizontes dos perfis (P1 e P2). Para comparação das médias foi empregado o teste de Tukey a 5% de probabilidade.

### 3.2.5 Análises Mineralógicas

#### 3.2.5.1 Separação das Frações do Solo para Análises Granulométrica, Mineralógicas e Químicas

As amostras de TFSA foram encaminhadas ao Laboratório de Física do Solo do DSER/CCA/UFPB para separação das frações mineralógicas conforme procedimentos descritos em EMBRAPA (1997). Para a separação das frações areia, silte e argila 40 g de

TFSA de cada material de solo foram dispersas com 3 a 4 gotas de  $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ , permanecendo em repouso por 24 h (**Figura 11 a, b**).



**Figura 11:** Etapas do processo de separação da Silte, Argila e Areia do P1 e P2 e das amostras compostas do Engenho Triunfo e da Destilaria Macaíba. a) Horizontes do P1 e Amostra Composta do no processo de decantação, b) P2 e Amostra Composta no processo de decantação, c) Amostra no agitador mecânico, d) Separação e lavagem das frações, e) Silte + Argila no sifonamento, f) Separação da argila e silte, g) Amostra argila e silte na separação, h) Frações silte e argila após separação, i) Amostras na estufa a  $50^{\circ}\text{C}$ , e j) Amostras de silte e argila prontas para análises.

Em seguida, as amostras foram submetidas à agitação em agitador mecânico vertical por 5 min, onde as amostras foram transferidas para peneira de 0,053 mesh sendo lavadas constantemente com água corrente, havendo a separação das frações silte + argilas da areia. Logo a silte + argila foi transferida para as provetas de 1000 ml e as frações de areia foram posteriormente, colocadas na estufa a  $150^{\circ}\text{C}$  ficando por 24 h, e logo em seguida fez separação por peneiramento das frações areia em: areia muito grossa (AMG) (2,0-1,0 mm),

areia grossa (AG) (1,0-0,50 mm), areia média (AM) (0,50-0,250 mm), areia fina (AF) (0,250-125 mm) e areia muito fina (AMF) (0,125-0,053 mm) (**Figura 11 c, d**).

A separação das frações silte e argila foi realizada em proveta volumétrica de 1000 ml com solução de NaOH ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ); com estimativa de tempo de 8 horas para a sedimentação do silte, realizando a coleta a 10 cm da porção superior nas provetas contendo as partículas de argila, que foram sifonadas para outro recipiente. O procedimento foi repetido até que os 10 primeiros centímetros da suspensão estivessem completamente límpidos e livres de argila, restando apenas silte. Ao recipiente contendo a solução com argila e silte foi adicionada uma solução de sulfato de alumínio para flocular a argila da silte (**Figura 11 e, f**).

O fracionamento da silte e a separação da argila por sedimentação foi com base na lei de Stokes (EMBRAPA, 1997). Após esse procedimento, as frações silte e argila (sobrenadante) foram secas em estufa, a  $60^\circ\text{C}$ . As amostras não foram todas de uma vez para estufa, porém a separação da argila com silte levou cinco dias. O tempo de secagem das 10 amostras de argila e das 10 amostras de silte na estufa a  $50^\circ\text{C}$  foram de 7 dias (**Figura 11 g, j**). Após a secagem as 10 amostras de argila e de silte foram pesadas e guardadas em recipientes com seus respectivos rótulos, indicando a numeração de cada amostra.

### 3.2.6 *Preparo das Amostras para DRX e FRX*

As amostras conforme **Apêndice A** foram levadas ao Laboratório do Instituto Nacional do Semi Árido da Paraíba (INSA) em Campina Grande-PB para as análises de DRX e ao Laboratório de Raios-X, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará (DF/UFC) em Fortaleza-CE, para as análise por DRX e FRX.

Após a separação das frações Silte, Argila e Areia Fina das amostras de solos do P1 e P2 foi realizado em cada fração o preparo dessas amostras para análise de DRX, onde as amostras foram trituradas em almofariz e pistilo, levadas em seguida para o porta-amostra do DRX evitando diferença preferencial. Já as amostras para FRX foram transferidas para porta amostra seguida de compactação manual. Essas amostras foram analisadas semi-quantitativamente para elementos pesados e alguns leves. Os elementos da tabela periódica que foram detectados foram Si, Fe, Al, Ti, K, Ca, Mg, S, Mn, Ag, Zr, Zn, Cl, P e Sr.

### 3.2.6.1 *Parâmetros para Análise por Difractometria de Raios-X (DRX)*

Os ensaios realizados no Laboratório do INSA empregaram um difratômetro de raios-X, marca Bruker, modelo D2 Phaser, enquanto as medidas realizadas no Laboratório de Raios-X do DF/UFC utilizaram um difratômetro de raios-X, marca PANalytical, modelo X'Pert PRO, ambos operando com radiação  $K\alpha$  de cobre, 30 kV e 15 mA, com varredura de 5,5 a 80°. Esta técnica consiste em fazer com que se incida um feixe de raios-X que interage com os átomos presentes nos planos cristalinos da amostra, originando o fenômeno da difração, que obedece a lei de Bragg, estabelecendo a relação entre o ângulo de incidência e a distância entre os planos cristalinos, conforme a Equação de Bragg.

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta)$$

Onde,

n = número de inteiro

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios-X incidentes

d = distância interplanar

$\theta$  = ângulo de incidência

Cada vez que a lei de Bragg é obedecida haverá um pico de intensidade referente a um determinado plano. O conjunto de picos em função destes ( $2\theta$ ) é definido como difratograma que é único para cada tipo de material cristalino. No presente trabalho, a técnica foi utilizada para avaliar a composição mineralógica de cada horizonte dos dois perfis (P1 e P2) das amostras de solos, bem como a intensidade da fração cristalina dos minerais na área de reserva.

### 3.2.6.2 *Parâmetros para Análise por Fluorescência de Raios-X (FRX)*

As análises químicas por fluorescência de raios-X foram realizadas no Laboratório de Raio-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, onde as amostras de solo foram submetidas ao Sequential X-ray Fluorescence Spectrometer, Modelo ZSX Mini II. Através de Fluorescência de raios-X obteve-se os percentuais de elementos disponibilizados em cada horizonte de amostra de solo de cada perfil estudado na pesquisa. Para a análise

química foi usado um espectrômetro de fluorescência de raios-X da marca Rigaku, modelo ZSX Mini II, equipado com tubo de Cobre (Cu). Através desse equipamento é possível detectar elementos na faixa do sódio (Na) até o urânio (U), obtendo-se um espectro de fluorescência com os picos de energia liberada de cada elemento, os quais são identificados por um programa específico e depois quantificados em % (m/m).

### *3.2.7 Testes Físicos e Químicos das Frações Arenosas*

Realizada no Laboratório de Gênese Morfologia e Classificação de Solo do Departamento de Solos e Engenharia Rural, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba (DSER/CCA/UFPB) localizado em Areia-PB, as frações arenosas foram analisadas com base nos métodos descritos por Klein e Hurlburt Júnior (1999) e Jones (1987) que envolvem microtestes físicos (amostras submetidas à ação de um ímã para separar os minerais fortemente magnéticos) e químicos (adição de HCl a 10% para a determinação de carbonatos).

#### *3.2.7.1 Análise na Lupa Binocular e a Utilização de Microtestes em Grãos*

Os grãos de areia grossa de cada horizonte do Perfil 1 e do Perfil 2 foram analisados em microscópio de polarização instrução marca e modelo XP 500 TNE-103/TNE-Binocular. Nessa análise, foram identificadas propriedades físicas dos minerais como brilho, cor, clivagem, hábito, fratura, diafaneidade e tenacidade. O grau de arredondamento e esfericidade dos grãos foi identificado através de observação em lupa binocular, fazendo comparação com a escala de Powers modificada por Compton (1962; apud MONTEIRO, 2010), esse grau de arredondamento cresce no sentido horizontal caracterizado como muito anguloso, anguloso, sub-anguloso, sub-arredondado, arredondado e bem arredondado, enquanto a esfericidade cresce na vertical. Já a determinação dos percentuais minerais baseou-se no método de estimativa visual proposto por Terry e Chilingar (1955).

### 3.2.7.2 Registro Fotográfico dos Grãos de Areia Média e Areia Fina

As amostras de areia média e areia fina foram fotografadas no microscópio ótico binocular, marca Zeiss, com sistema de captura digital (Programa Motie Imagens Plu 2.0) do Laboratório de Reprodução Animal, Departamento de Medicina Veterinária, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba (DMV/CCA/UFPB) em Areia-PB, com aumento de 100 x (10 x ocular x 10 x objetiva), que permitiu a medida dos comprimentos de grão.

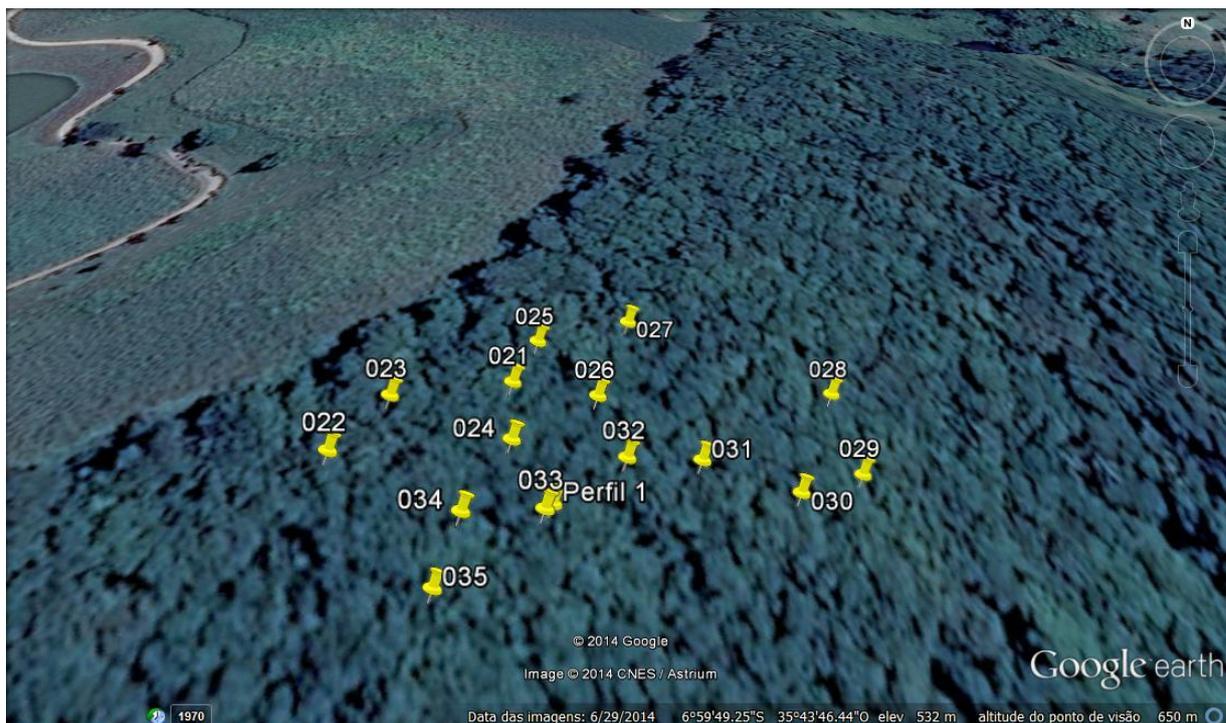
### 3.3 Experimento de Degradação Fotocatalítica

Primeiramente realizou-se a amostragem dos solos representativos em áreas de reserva das classes de solo P1 (Argissolo) – Engenho Triunfo (**Figura 12**) e P2 (Latosolo) – Destilaria Macaíba (**Figura 13**). Em seguida realizou a visita no *in loco* selecionando previamente no mapa, efetuando o georreferenciamento. As quinze amostras simples foram coletadas com o auxílio de um trado na profundidade de 0-20 cm.

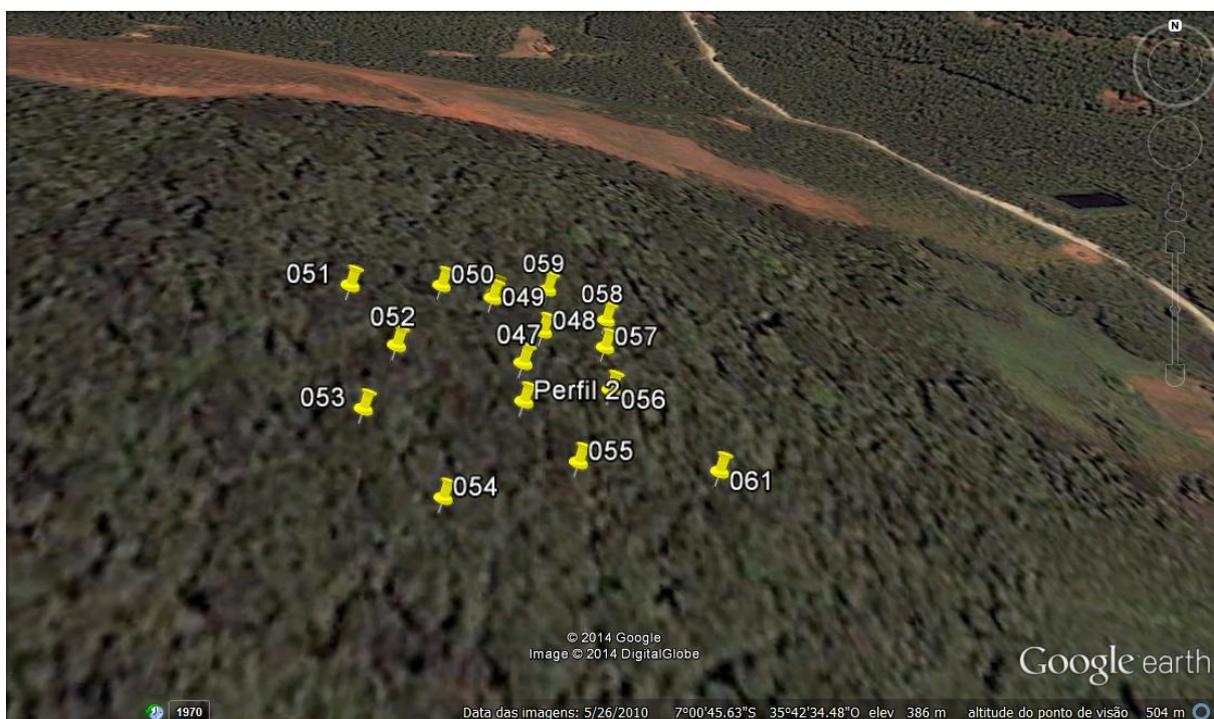
Após a coleta, as quinze amostras simples do P1 e do P2 foram homogeneizadas transformando-as em duas amostras compostas, denominadas CP1 e CP2. A seguir as duas amostras compostas foram acondicionadas em sacos plásticos identificados e encaminhadas aos laboratórios para análise física, química baseado na metodologia da (EMBRAPA, 1997), mineralógica e para montagem do experimento de fotocatalise.

Para este experimento foram utilizados dois tipos de solos, cinco concentrações do catalisador TiO<sub>2</sub> P-25 e três repetições, totalizando 30 amostras de solo. Utilizou como fotocatalisador o TiO<sub>2</sub> P-25 Degussa de marca Aeroxide. O herbicida hexazinona da marca Plantec Standards com 99,8% de pureza. Já o cloreto de cálcio, CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O da marca F.maia apresentou uma pureza de 99-105%. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada a 21 °C.

A solução estoque de hexazinona 16 µ ml<sup>-1</sup> foi diluída com água deionizada em um balão de 100 ml, após o preparo da solução padrão pegou-se uma alíquota de 16 ml e transferiu para outro balão de 100 ml.



**Figura 12:** Os pontos para amostragem do solo foram feitos numa área de reserva representativa das classes de solo P1 (Argissolo) – Engenho Triunfo-PB.



**Figura 13:** Os pontos para amostragem do solo foram feitos numa área de reserva representativa das classes de solo P2 (Latosolo) – Destilaria Macaíba-PB.

### 3.3.1 Análise Física, Química e Mineralógica das Amostras Compostas

Para o estudo de fotodegradação do Hexazinona também foi realizado as análises químicas, físicas e mineralógicas desses solos, a fim de entender a fertilidade, bem como a influência de cada nutriente sobre essas classes de solos distintas, com textura tão argilosa no processo de fotodegradação do herbicida hexazinona em solo. Os procedimentos para realização dessas análises foram os mesmos citados no item 3.2.

### 3.3.2 Câmara de Fotodegradação

O estudo de fotodegradação foi realizado numa câmara de fotoirradiação construída utilizando uma estufa de secagem e esterilização Nova ética, contendo um arranjo de seis lâmpadas UV que ficaram fixas no topo da câmara, distanciadas de 60 mm entre si e a 150 mm da superfície das placas de Petri, marca Global Trade Technology, as quais foram utilizadas no momento da fotoirradiação nas amostras sem a tampa, com dimensões de 80 x 15 mm, contendo amostras de solo e dispostas numa prateleira. A intensidade da irradiação UV foi de  $1071 \mu\text{W cm}^{-2}$ . Foram utilizadas lâmpadas Phillips ATLD 20 W, modelo UVC com comprimento de onda de 365 nm (**Figura 14**).



**Figura 14:** a) Montagem do arranjo das seis lâmpadas UV b) Câmara de Fotoirradiação adaptada. c) Solo com hexazinona e TiO<sub>2</sub> d) Amostras na câmara de fotoirradiação. **Fonte:** Kalline de Almeida Alves Carneiro.

### 3.3.3 Degradação Fotocatalítica

O experimento de degradação fotocatalítica baseou-se na metodologia adotada por Zhang *et al.* (2008). No experimento de degradação fotocatalítica, 5 g de solo foram espalhados em placas de Petri em triplicata. Placas de Petri contendo também 5 g de solo foram utilizadas como controles na ausência do hexazinona e do fotocatalisador TiO<sub>2</sub>-P25, e somente na ausência do fotocatalisador TiO<sub>2</sub>-P25. Massas correspondentes às concentrações 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0 % (m/m) do fotocatalisador TiO<sub>2</sub>-P25 foram adicionadas aos solos e previamente homogeneizadas antes de serem colocadas nas placas de Petri. Em seguida, 1 mL de solução padrão de hexazinona 16 µg mL<sup>-1</sup> foi adicionado às placas de Petri que então foram mantidas na câmara de fotodegradação a 30°C por 24 h.

### 3.3.4 Extração e Análise por Espectroscopia UV-vis

O procedimento de extração do hexazinona foi baseado na metodologia adotada por Queiroz *et al.*, (2009). Após o experimento de fotodegradação, as amostras foram transferidas das placas para tubos cônicos de 50 mL providos de tampas. A cada tubo foram adicionados 10 mL da solução de cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) marca F. Maia, de pureza 99,0 – 105,0%. Os frascos foram agitados por 24 h em uma mesa agitadora Tecnal TE – 1401 a 25 °C e 170 rpm. Após o tempo de equilíbrio, a solução foi centrifugada a 6000 rpm por 15 min. Em seguida o sobrenadante foi filtrado em papel de filtro – microfiltro fibra de vidro GF-3 macherey-nagel de 47 mm de diâmetro e porosidade 0,45 µm, em seguida, analisado por espectroscopia UV-vis (**Figura 15**).



**Figura 15:** a) Extrato das amostras de solo com hexazinona, b) Centrifugação das amostras, c) Filtragem do Extrato, d) Filtragem a bomba a vácuo e e) Leitura do extrato filtrado no espectrofotômetro.

O procedimento para quantificação da hexazinona nas amostras de solo foi realizada utilizando um espectrofotômetro UV-vis, Femto 80MB, acoplado a um PC pelo programa Femto Cirrus Application. O tratamento dos dados foi realizado empregando o programa Excel. Para a construção da curva de calibração a partir solução padrão de hexazinona  $16 \mu\text{g mL}^{-1}$ , foram preparadas em triplicata soluções nas seguintes concentrações 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 5;  $8 \mu\text{g mL}^{-1}$  que foram diluídas em solução de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . As leituras foram realizadas no comprimento de onda de 247 nm e alíquota de 3 mL em cubeta de quartzo.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Classificação do Solo

#### 4.1.1 Atributos Morfológicos

A seguir são apresentadas as variações morfológicas dos dois perfis dos solos estudados (**Tabela 2**). Como são solos que pertencem a classes distintas, os mesmos são resultantes de fatores e processos pedogenéticos diferenciados que lhes dão características variadas, além desses diferentes tipos de solo se apresentar no processo de fotodegradação do herbicida hexazinona com comportamentos distintos de sorção, em virtude das suas características químicas, físicas e mineralógicas. Grego, Coelho e Vieira (2010) relatam a importância das características morfológicas e da classificação dos solos, que refletem a constituição e as condições sob as quais os solos foram formados, permitindo o surgimento de inferências sobre os procedimentos pedogenéticos, assim como a interpretação, predição e/ou correlação do comportamento do mesmo às práticas de manejo.

**Tabela 2: Características Morfológicas dos Perfis do Argissolo (P1) e Latossolo (P2) localizados nos municípios de Areia-PB e Alagoa-Nova-PB.**

Horiz	Prof cm	Cor úmida <sup>(1)</sup> Munsell	Cor Seca <sup>(2)</sup> Munsell	Textura <sup>(3)</sup>	Estrutura	Consistência			Transição
						Seca <sup>(4)</sup>	Úmida	Molhada <sup>(5)</sup>	
<b>P1: Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico úmbrico</b>									
A	0-20 cm	7,5YR-3/2 Marrom Esc.	7,5YR-4/2 Marrom Esc.	Argilosa Arenosa	mod, peq a méd, a gr., bl. ang. e sub.	lig. Dura	Friável	plás. e peg.	plana e clara
AB	2-40 cm	7,5YR-3/2 Marrom Esc.	7,5YR-5/2 Marrom	Argilosa	mod, peq a méd, a gr., bl. ang. e sub.	lig. Dura	Friável	plás. e peg.	plana e clara
BA	40-60 cm	7,5YR-3/2 Marrom Esc.	7,5YR-4/2 Marrom Esc.	Argilosa Arenosa	mod, peq a méd, a gr., bl. ang. e sub.	lig. Dura	Friável	plás. e peg.	plana e clara
B	60-150 cm	7,5YR-4/4 Marrom Esc.	7,5YR-6/8 Vermelho-Amar.	Muito Argilosa	mod, peq a méd, a gr., bl. ang. e sub.	lig. Dura	Friável	plás. e peg.	plana e clara
<b>P2: Latossolo Vermelho Distrófico típico</b>									
A	0-20	2,5YR-3/6 Vermelho Esc.	2,5YR-4/6 Vermelho	Argilosa	mod, peq a méd, a gr., bl. ang. e sub.	lig. Dura	Friável e firme	Muito plás. e muito peg.	plana e clara
BA	20-60	2,5YR-4/8 Vermelho	2,5YR-5/8 Vermelho	Argilosa	mod, peq a méd, a gr., bl. ang. e sub.	macia	Friável e firme	Muito plás. e muito peg.	plana e clara
B	60-160	2,5YR-3/6 Vermelho Esc.	2,5YR-3/6 Vermelho Esc.	Franca-Argilosa	mod, peq a méd, a gr., bl. ang. e sub.	lig. Dura	Friável e firme	Muito plás. e muito peg.	plana e clara

Horiz.: Horizonte; Prof.: Profundidade.; <sup>(1)</sup>esc.: escuro; <sup>(2)</sup>amar.: amarelo; esc.: escuro; <sup>(3)</sup>mod.: moderada ; peq.: pequena; med.: média; gr.: grande; bl.: blocos; ang.: angulares; sub.: subangulares; <sup>(4)</sup>lig.: ligeiramente; <sup>(5)</sup>plás.: plástica; peg.: pegajosa.



**Figura 16:** (a) Perfil de um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico úmbrico e (b) aspecto da paisagem de área de reserva, localizado no município de Areia-PB. **Fonte:** Augusto César Souto dos Santos. Data: 10/01/2014.

O solo do P1 trata-se de um solo muito intemperizado, profundo, desenvolvido e moderadamente drenado. A faixa abrangida pelos dois horizontes mais superficiais, rica em matéria orgânica, apresentou coloração variando de marrom a marrom-escuro, com teor médio de carbono igual a  $6,57 \text{ g kg}^{-1}$  no horizonte B, considerado adequado de acordo com os valores preconizados por Alvarez V *et al.*, (1999). A grande riqueza em carbono orgânico (COT) nesta área experimental está relacionada à condição climática do Brejo de Altitude e também ao fato de tratar-se de uma área de mata, cujo horizonte A não foi empobrecido por uso, erosão e manejo agrícola inadequado. Os procedimentos descritos em EMBRAPA (2013), quanto à classificação do horizonte A levaram ao enquadramento desse horizonte como A proeminente.

O solo P1 foi classificado como Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico úmbrico, com presença do A proeminente com textura Argila/argilosa, fase pedregosa, Floresta Tropical Subperenifólia, relevo forte ondulado e substrato gnaisse/granito (**Figura 16**).

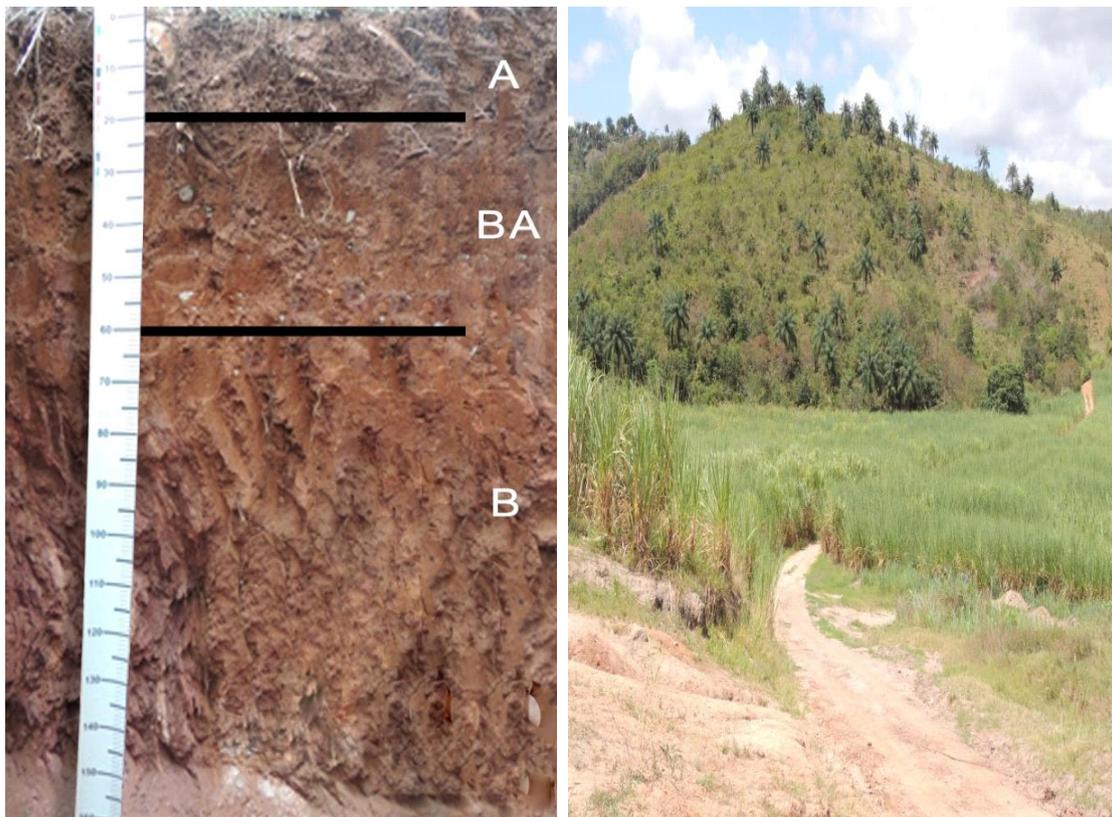
De acordo com a descrição morfológica dos horizontes do solo no P1, foram identificados cinco horizontes O, A, AB, BA e B com profundidade até 160 cm e predomínio do matiz 7.5YR (vermelho amarelo). A coloração vermelha amarela indica grande quantidade de óxido de ferro (hematita) e goethita presente no solo. Estas cores são características dos argissolos segundo EMBRAPA (2013). A textura dos horizontes varia de argilosa a muito argilosa com aumento de argila em profundidade (**Figura 16 e Tabela 2**). A estrutura do solo foi granular de pequena a média, em superfície e em subsuperfície apresentou blocos angulares e subangulares, com grau de estrutura moderado a médio. Quanto à consistência apresentou-se ligeiramente duro, friável, ligeiramente plástico e pegajoso (**Tabela 2**).

Observa-se que as transições são planas e claras entre todos os horizontes. Não há uma variação na cor ao longo do perfil, porém o horizonte O é o que se diferencia em virtude da elevada quantidade de matéria orgânica em comparação aos outros horizontes A, AB, BA e B com matiz 7,5YR. Com presença de mosqueados a partir dos horizontes BA e B, sendo solo moderadamente drenado, com mudança no croma dos horizontes AB e B para 5/2 e 6/8. Há presença razoável de mosqueados (preto 10 YR 2/1) a partir do horizonte BA, em decorrência da moderada drenagem que esse perfil apresenta. Ribeiro *et al.*, (2012) descreve a presença de mosqueados no solo, como indicativo, que revela geralmente condições de drenagem restrita, sendo observados em solos que apresentam horizonte de baixa permeabilidade e, ou, naqueles que estão localizados em posições da paisagem que favorecem a oscilação do nível do lençol freático. Ao longo do perfil encontra-se presença de raízes médias e finas, comuns e grossas nos horizontes A, AB e BA, bem como, poucas, raras e finas no B sendo observado que as mesmas tomam sentido horizontal, o que indica um impedimento ao crescimento radicular devido ao excesso de umidade em alguns períodos do ano e uma consistência muito dura dos horizontes subjacentes. Esse solo possui pouca pedregosidade, textura argilosa-arenosa no horizonte A e argilosa a muito argilosa nos horizontes subjacentes. A estrutura é moderada, de pequena a média em superfície e em subsuperfície apresenta-se como blocos angulares e subangulares no horizonte A, AB, BA e B.

A consistência seca é ligeiramente dura na maior parte do perfil, já com relação à consistência úmida apresenta-se como úmida friável e quanto à consistência molhada é plástica e pegajosa ao longo de todo o perfil do solo. Segundo Resende *et al.*, (2002) deve-se ter cuidado com o conteúdo de água no solo em virtude dos trabalhos de manejo com motomecanização agrícola que é utilizada em campo, a fim de impedir problemas no seu

preparo. Mota *et al.*, (2008), em termos de consistência, relata que é indispensável o conhecimento das implicações de ordem prática quando não são definidas faixas ótimas de umidade em que os solos devem ser trabalhados, sem que suas estruturas sejam modificadas a ponto de prejudicar o desenvolvimento das culturas.

De acordo com os mesmos pesquisadores, o emprego de máquinas e implementos agrícolas no preparo do solo, tratos culturais e colheitas, por exemplo, ocorre influência mútua entre as máquinas com o solo, diferenciadas pela aplicação de forças e reação resultante. Assim, recomenda-se que antes de qualquer mecanização deste solo, defina-se um ponto excelente de umidade, de forma que o mesmo venha com grande favorecimento para o solo, minimizando assim o impacto das máquinas e veículos sobre as mais distintas propriedades dinâmicas do mesmo e crescimento das culturas, pois, além disso, o produtor pode reduzir custos com combustíveis e com a manutenção desses equipamentos.



**Figura 17:** (a) Perfil de um Latossolo Vermelho Distrófico típico e (b) aspecto da paisagem de área de reserva, localizados no município de Alagoa-Nova. **Fonte:** Augusto César Souto dos Santos. Data: 10/01/2014.

O perfil P2 (**Figura 17**) trata-se de um solo muito intemperizado, desenvolvido, profundo e drenado. A faixa abrangida pelos dois horizontes mais superficiais, rica em matéria orgânica, apresentou coloração variando de vermelho a vermelho-escuro, com teor médio de carbono igual a  $1,74 \text{ g kg}^{-1}$ , considerado como valores bons preconizados por Alvarez V *et al.*, (1999), que serão usados como referência ao longo desta discussão. A maior riqueza em carbono orgânico (COT) relaciona-se à condição climática do Brejo de Altitude e também ao fato de tratar-se de uma área de mata, cujo horizonte A não foi empobrecido por erosão ou uso e manejo agrícola inadequado. Os procedimentos contidos em EMBRAPA (2013) quanto à classificação do horizonte A levaram ao enquadramento desse horizonte como A proeminente.

O solo (P2) foi classificado como Latossolo Vermelho Distrófico típico, com presença de horizonte A proeminente, textura arenosa/franco-argilosa e argilosa, floresta ombrófila, relevo forte ondulado, substrato Pseudo autóctone (materiais transportados à pequena distância (**Figura 17**)). Apresenta sequência de horizontes A, BA e B e profundidade de até 160 cm (**Tabela 2**). Constatou-se o predomínio do matiz 2,5YR (vermelho amarelo).

A coloração vermelha ocorre devido aos teores mais altos e à natureza dos óxidos de ferro presentes no material originário em ambiente bem drenado presente no solo. Estas cores são características dos solos tipo Latossolo de acordo com EMBRAPA (2013). A textura dos horizontes dos solos varia de argiloso-arenosa a franco-argilosa com aumento de argila em profundidade, (**Figura 17 e Tabela 2**). A estrutura do solo foi granular de pequena a média, em superfície e subsuperfície apresentou blocos angulares e subangulares, com grau de estrutura moderado a médio. Quanto à consistência apresentou-se ligeiramente duro, friável, firme, plástico e pegajoso (**Tabela 2**).

As transições quanto à forma são planas em todos os horizontes, em relação ao grau entre os horizontes as transições são claras. A cor não apresenta uma variação ao longo do perfil, do matiz 2,5YR no horizonte A, 2,5YR no horizonte BA, e 2,5YR no horizonte B. Não há presença de mosqueado comum, médio e distinto, no horizonte A (2.5YR 4/6), no horizonte BA (2,5Y 5/8) e no horizonte B (2,5 3/6) que indica oscilação do nível do lençol freático, que provoca a redução do ferro e, conseqüentemente, a formação dos mosqueados nos horizontes mais profundos do solo. Há a presença de raízes comuns, finas e médias nos horizontes A e BA, no horizonte B são poucas, finas, raras e médias confirmando, maior

impedimento ao aprofundamento do sistema radicular das plantas à medida que aumenta a profundidade desse solo.

Para avaliação de qualidade de solos visando uma boa produtividade das culturas e da sustentabilidade dos ecossistemas diversos estudos têm sido realizados, promovendo uma integração de pesquisa que tenha como base abordagens dos atributos físicos, químicos e biológicos (GUEDES *et al.*, 2012; YAO *et al.*, 2013; LIMA *et al.*, 2013). A classificação dos solos foi fundamental para avaliar o comportamento do hexazinona no processo de fotodegradação, pois o teor e o tipo de argila, o teor de matéria orgânica, o pH e a capacidade de troca de cátions de partículas orgânicas e minerais dos diferentes tipos de solos são características que afetou a retenção dos herbicidas no solo (OLIVEIRA, 2007).

Mesmo sendo de classes de solos distintos, ambos apresentam valores significativos de matéria orgânica, porém os horizontes superficiais de P1 destacaram com 90,65 e o P2 com 29,07 g kg<sup>-1</sup>, dados estes que acelerou o processo de degradação fotocatalítica. A matéria orgânica é o componente mais importante na sorção de herbicidas (DORES; DELAMONICA-FREIRE, 1999; SPADOTTO *et al.*, 2001), devido a forte afinidade que as moléculas dos compostos têm com a matéria orgânica. Essa afinidade pode, no entanto, ser menor, quando a matéria orgânica apresenta maior quantidade de cargas negativas em função de valores de pH mais elevados. O P1 apresentou uma classe textural muito argilosa, diferente do P2 com textura franca argilosa, porém, já que a fração argila de ambos os solos são derivados de solos intemperizados, contendo altos teores de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, os mesmos se ligam a fração orgânica, reduzindo assim a sorção do agrotóxico, aumentando o risco de lixiviação e contaminação de fontes de água (MAGALHÃES *et al.*, 2012).

#### *4.1.2 Atributos Físicos*

As análises físicas realizadas nos Perfis do Engenho Triunfo (P1) e da Destilaria Macaíba (P2) estão apresentadas na **Tabela 3**.

**Tabela 3: Características físicas dos Perfis Argissolo (P1) e Latossolo (P2) localizados no município de Areia e Alagoa-Nova-PB.**

Horiz	Prof	Areia <sup>(1)</sup>					Silte	Argila	Classe	GF <sup>(2)</sup>	Relação	Ds <sup>(3)</sup>	Dp <sup>(3)</sup>	Porosidade		
		MG	G	M	F	MF	Total	Total							Água	Textural
cm		g kg <sup>-1</sup>							%		g cm <sup>-3</sup>		dm <sup>3</sup> dm <sup>3</sup>			
<b>P1: Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico úmbrico</b>																
A	0-20	61	175	130	103	29	498	111	390	13	arg.ar.	97	0,28	1,38	2,54	0,46
AB	20-40	43	133	117	101	32	426	143	430	13	arg.	97	0,33	1,48	2,56	0,42
BA	40-60	63	175	143	98	26	505	105	390	13	arg. ar.	97	0,26	1,35	2,54	0,47
B	60-150	35	82	68	63	27	275	98	627	41	muito arg.	93	0,1	1,41	2,67	0,47
<b>P2: Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico Típico</b>																
cm																
A	0-20	59	173	155	103	23	513	114	372	65	arg. ar.	83	0,3	1,36	2,6	0,48
BA	20-60	98	108	82	74	24	386	134	481	13	arg.	97	0,27	1,4	2,71	0,48
B	60-160	49	88	106	109	36	388	239	371	0	fr. arg.	100	0,64	1,52	2,83	0,46

(1): MG - areia muito grossa; G – areia grossa; M – areia média; F – areia fina; MF – areia muito fina; (2): GF – grau de flocculação; (3) Ds – densidade do solo; Dp – densidade de partículas.

Nesse contexto integrado de pesquisa na área de ciência do solo, para avaliação e classificação do solo foram realizadas as análises físicas (**Tabela 3**) do P1 que se trata de um argissolo. Este apresentou teores de areia mais elevados nos horizontes A e BA (498 e 505 g kg<sup>-1</sup> respectivamente) que vão diminuindo à medida que aumenta a profundidade do solo. Nota-se que nesses horizontes A e AB há o predomínio de areias fina e muito fina proporcionando uma maior porosidade e maior retenção de água, apesar da baixa quantidade de argila presente nesses horizontes em relação aos de maior profundidade. Há pouca predominância de areia fina e areia muito fina sobre aos demais horizontes BA e B, contendo predominância de argila em maior profundidade no horizonte B.

De acordo com Santos *et al.*, (2012) teores de areia fina e areia muito fina grandes contribuem para um aumento na retenção e disponibilidade de água no perfil. O fluxo de água interfere no comportamento do herbicida no solo (ALLETTO *et al.*, 2008), onde a interação com a água influencia nos mecanismos envolvidos na degradação dos herbicidas, como a mineralização, a formação de resíduos, e composição da fração extraível, além da água afetar os processo bióticos e abióticos.

Segundo (MARTINI; DURIGAN, 2004), o teor de água no solo é fundamental para garantir o sucesso do herbicida no controle de plantas daninhas, principalmente na camada superficial, que deve possuir quantidade de água suficiente para ativar o herbicida, permitindo a sua eficiência. As areias dos horizontes A e BA são constituídas predominantemente por frações do tipo muito grossa e grossa. Essa predominância de frações grosserias de areia nesses horizontes são características indicadoras de que os processos intempéricos atuantes nesse solo não foram capazes de promover marcante fragmentação dessas frações.

Percebe-se pouca variação nos teores da fração silte ao longo do perfil nesse solo, diminuindo lentamente com o aumento da profundidade, de 111 g kg<sup>-1</sup> no horizonte A e 98 g kg<sup>-1</sup> no B, com exceção do horizonte AB (143 g kg<sup>-1</sup>).

A porosidade total nos horizontes dos solos variou de 0,42 a 0,47 dm<sup>3</sup> dm<sup>-3</sup>, estando à maioria dentro dos limites propostos por Kiehl (1979) para solos de textura média a argilosa cuja porosidade total varia de 0,40 a 0,60 dm<sup>3</sup> dm<sup>-3</sup>, para solos mais arenosos a variação fica entre 0,35 a 0,50 dm<sup>3</sup> dm<sup>-3</sup>.

Já com relação aos teores da fração argila, ocorre o inverso da fração areia, havendo tendência de aumento gradual à medida que aumenta a profundidade, apresentando 390 g kg<sup>-1</sup> no horizonte A, 430 g kg<sup>-1</sup> em AB, 390 g kg<sup>-1</sup> em BA e 627 g kg<sup>-1</sup> em B.

Esse acréscimo de argila no horizonte B é um dos atributos definidores dos Argissolos, pois, à medida que há um aumento significativo de argila em relação aos horizontes subjacentes aumenta a possibilidade de ocorrência de processos erosivos. No entanto, a maioria dos solos desta classe apresenta um incremento no teor de argila do horizonte superficial para o horizonte B, com ou sem decréscimo, para baixo no perfil (EMBRAPA, 2013).

São particularmente suscetíveis à erosão os Argissolos com mudança textural abrupta, os quais no nível de subordem são identificados pelo termo “abrupto” (Oliveira, 2005). Portanto, a classificação do solo referente ao Engenho Triunfo apresenta mudança textural não abrupta, pois é menor que 7,5 cm. Oliveira (2005) ressalta que é normal os Argissolos exibirem textura arenosa ou média em superfície, tornando o solo viável para o plantio. Segundo Brasil (1972), o horizonte subjacente B (IIBt) apresenta menos que 200 g kg<sup>-1</sup> de argila que o horizonte A, não atendendo aos requisitos que identifica essa característica. Como é o caso desse perfil, P1, que apresenta um incremento muito forte de argila de A até B. O horizonte Bt sendo mais argiloso faz com que a água tenha mais dificuldade de penetrar e sendo os horizontes A e BA arenosos os processos erosivos são instalados.

Já o P2 trata-se de um Latossolo, solo muito intemperizado, profundo e bem drenado, apresentando pouca variação na composição, onde o predomínio da fração areia total variou de 513 g kg<sup>-1</sup> no horizonte A para 388 g kg<sup>-1</sup> no horizonte B, com representatividade das areias grossa, média e fina (**Tabela 3**). A presença dessas frações mais finas da areia no perfil desse tipo de solo é um fator importante para o seu manejo de água.

Os teores de silte são altos, crescendo de 114 a 239 g kg<sup>-1</sup>. Com relação à argila, observa-se um aumento dessa fração à medida que aumenta a profundidade do solo, de 372 g kg<sup>-1</sup> no horizonte A para 481 g kg<sup>-1</sup> no horizonte BA, exceto o horizonte B que mostrou um teor de argila menor de 371 g kg<sup>-1</sup>. São solos com alta permeabilidade à água, podendo ser trabalhados em grande amplitude de umidade. O solo em estudo apresentou teor de argila maior que 35% nas três camadas avaliadas (**Tabela 3**). De acordo com o triângulo textural (FERREIRA, 2010) atribui-se assim a textura do solo como argilosa-arenosa, argilosa e franca argilosa.

Com relação ao grau de flocculação (GF), o indicador da proporção de argila indica que se encontra flocculada (EMBRAPA, 2011). Observa-se que os perfis P1 e P2 de maneira geral obtiveram valores próximos variando de 83 até 100% GF indicando forte presença de argila.

Contudo, o horizonte B do P1, teve menor GF e maior teor de argila que horizonte B P2, o que pode ser explicado pela dificuldade de separação da fração argila do horizonte B do P2, resultando em baixo teor desta fração. Com relação à densidade do solo, comparando-se P1 e P2, observa-se variação de 1,41 até 1,52 g cm<sup>-3</sup>, o que pode ser explicado, de modo geral, pela forte presença de argila.

Os solos ou camadas mais arenosas apresentam valores elevados de densidade observados nos Argissolos e Latossolos, onde os horizontes A desses solos possuem textura menos argilosa que o horizonte B, proporcionando maior densidade o que corrobora com os resultados de Ferreira (2010). Os valores de densidade destes solos refletem algumas das características do sistema poroso do solo, pois como as raízes das plantas envolvem-se nos poros, admite-se que qualquer alteração no sistema poroso do solo pode interferir no seu desenvolvimento. Já os valores mais elevados de densidade destes solos podem prejudicar o desenvolvimento radicular das plantas assim como reduzir a capacidade de armazenamento de água no solo.

Os valores de densidade de partícula do P1 variaram de 2,54 g cm<sup>-3</sup> no horizonte A para 2,67 g cm<sup>-3</sup> no horizonte B, já em P2 variaram de 2,60 g cm<sup>-3</sup> no horizonte A até 2,83 g cm<sup>-3</sup> no horizonte B. A maior parte dos horizontes nos dois perfis de solos estudados está acima da média universal que é 2,65 g cm<sup>-3</sup>, indicando a presença de partículas densas como o quartzo, uma vez que esse mineral é considerado predominante na maioria dos solos se comparado aos outros minerais existentes. A relação silte/argila, apresentou valor médio de 0,1 no P1 e de 0,64 no P2, sendo valores considerados baixos, estando, assim, em conformidade com o elevado grau de desenvolvimento pedológico do solo e quimicamente os teores encontrados são condizentes com o alto grau de intemperismo desenvolvido nas unidades de mapeamento.

A porosidade total nos horizontes destes solos variou entre 47% e 48% estando de acordo com os limites expostos por Kiehl (1979), onde para os solos de textura média e argilosa a porosidade total varia de 40% a 60%, já para solos com textura mais arenosa a variação fica entre 35% a 60%. É necessário ressaltar que a porosidade do solo depende de características como a textura e o teor de matéria orgânica do solo (MOS) que influenciam o tipo de estrutura; a profundidade do perfil, a qual aumenta com a mesma; o manejo que provoca alterações no conteúdo da MOS e desagrega o solo (KÄMPF e CURI, 2012).

#### 4.1.3 Atributos Químicos

Os resultados das análises químicas utilizados para classificação dos solos são apresentados na **Tabela 4**.

Provavelmente os valores baixo de pH do P1 deve está relacionado primeiramente ao seu material de origem (granito e gnaisse), constituído de rochas ácidas diferentemente do perfil 2, cujo material de origem presente é o Pseudo autóctone. Além disso, trata-se de áreas dotada de maior pluviosidade e quantidades apreciáveis de bases trocáveis (como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ), bases essas que são lixiviadas na água de drenagem e são substituídas por elementos acidificantes, como o hidrogênio, o manganês e o alumínio (MALAVOLTA, 2006).

Tal condição interferi na saturação por bases, que tenderá a apresentar percentuais abaixo de 50%, como aconteceu no Perfil 1 e no Perfil 2, atribuindo a esses solos a condição distrófica. Portanto, em relação aos perfis 1 e 2, ambos apresentam necessidade de calagem por se apresentarem como solos de baixa fertilidade (**Tabela 4**).

Após a descrição das características morfológicas dos perfis de solos e das análises físicas e químicas, procedeu-se a classificação dos solos seguindo-se as chaves propostas pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2013), até o 5ª nível categórico (sub-grupo). Observou-se que a fertilidade desses solos variou significativamente com as profundidades de amostragem, mostrando condições mais favoráveis às plantas na camada superficial e redução desta condição à medida que se aprofundou no perfil. Em comparação à condição inicial do solo, nota-se necessidade de melhoria dos atributos químicos do mesmo, através de uma calagem, propondo nesse sentido uma tomada de decisão quanto ao tipo de manejo a ser empregado no solo para melhoria de sua produtividade.

**Tabela 4: Atributos químicos de dois Perfis Argissolo (P1) e Latossolo (P2) localizados no município de Areia e Alagoa Nova-PB.**

pH (1:2,5)		Complexo Sortivo – P1: Engenho Triunfo													
Horiz	Água	KCl	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Valor S	Al <sup>+3</sup>	H <sup>+</sup>	Valor T	Valor V	Sat. por Al	P assimilável	C	M.O
		----- cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----							----- % -----		--- mg dm <sup>-3</sup> ---		---- g kg <sup>-1</sup> ---		
O	5,6	4,0	8,2	3,00	0,13	0,02	11,4	4,8	15,6	31,7	36	30	5,0	52,58	90,65
A	5,0	3,8	0,1	0,65	0,08	0,06	1,1	2,9	16,5	20,3	5,0	76	4,0	26,15	45,08
AB	5,0	3,9	0,1	0,27	0,14	0,05	0,1	2,8	17,8	21,1	3,0	84	3,0	18,98	32,72
BA	5,1	4,0	3,3	0,80	0,17	0,07	4,3	4,1	14,4	22,8	19	49	5,0	16,87	29,08
B	5,2	4,1	0,0	0,40	0,12	0,08	0,7	4,1	9,6	14,4	5,0	86	3,0	6,57	11,33

pH (1:2,5)		Complexo Sortivo – P2: Destilaria Macaíba													
Horiz	Água	KCl	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Valor S	Al <sup>+3</sup>	H <sup>+</sup>	Valor T	Valor V	Sat. por Al	P assimilável	C	M.O.
		----- cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----							----- % -----		----- mg dm <sup>-3</sup> -----		---- g kg <sup>-1</sup> ---		
A	4,7	4,0	0,38	0,35	0,1	0,06	0,1	2,72	9,45	13,06	7,0	75	4,0	16,86	29,07
BA	4,8	4,1	0,33	0,83	0,09	0,03	1,2	3,47	11,5	16,16	7,0	75	3,0	6,76	13,15
B	5,1	4,2	0,03	0,31	0,02	0,04	0,4	3,8	7,59	11,79	3,0	91	3,0	1,74	3,00

Horiz.: Horizonte; S (Soma de bases); T ( Valor de CTC-Capacidade de Troca Catiônica); V% (Saturação por bases).

#### 4.1.4 Tipos de Solos

Foram classificados nas áreas de coleta duas classes de solos, Argissolo e Latossolo de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, EMBRAPA (2013), recebem a seguinte denominação.

Classe	Elemento Formativo	Termos de conotação e de memorização		
ARGISSOLO	ARGI	Podzólico. proeminente	Horizonte	A
LATOSSOLO	LATO	B latossólico. proeminente.	Horizonte	A

Os dois perfis descritos nas propriedades Engenho Triunfo e Destilaria Macaíba foram classificados, segundo EMBRAPA (2013), até o 5º Nível Categórico e hierarquizados da seguinte forma:

Perfil	Ordem (1º)	Sub-Ordem (2º)	Grande Grupo (3º)	Sub-Grupo (4º)	Família (5º)
1	Argissolo	Argissolo Vermelho- Amarelo	Argissolo Vermelho- Amarelo Distrófico	Argissolo Vermelho- Amarelo Distrófico úmbrico	Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico úmbrico, textura argilosa, A proeminente, epi-e endoalítico, epi-e endodistroyica, Tm.
2	Latossolo	Latossolo Vermelho	Latossolo Vermelho Distrófico	Latossolo Vermelho Distrófico típico	Latossolo Vermelho Distrófico típico, textura argilosa, A proeminente, epi-e endoalítico, epi- endodistroyica, Tmoa.

O Argissolo estudado foi classificado na subordem Argissolo Vermelho-Amarelo, em virtude dos solos de cores vermelho-amareladas e amarelo-avermelhadas que não se enquadram nas classes anteriores. Por apresentar valor de saturação por bases V% correspondente a 4,79%, inferior a 50%, este solo ficou definido em grande grupo como solo de caráter distrófico, ou seja, solo de baixa fertilidade e com alto teor de acidez. Em associação com Latossolos, os Argissolos ocupam posições mais rejuvenescidas da paisagem

ou pouco estáveis em relação às posições ocupadas por Latossolos como observado por Montanari *et al.*, (2008) e que corrobora com esta pesquisa.

Classificado obedecendo aos critérios do SiBCS, EMBRAPA (2013), também constituído de material mineral, este solo foi definido como à ordem dos Latossolos, com horizonte A proeminente abaixo de qualquer um dos tipos de horizonte diagnóstico superficial exceto hístico, apresentando uma alta atividade da fração argila. A subordem classificou como Latossolo Vermelho, solo com matiz 2,5YR ou mais vermelho na maior parte dos 100 cm do horizonte B, já no grande grupo destacou-se como Latossolo Vermelho Distrófico devido sua baixa fertilidade e quanto ao subgrupo sendo Latossolo Vermelho Distrófico típico, solo com A proeminente, onde o teor de carbono foi inferior a 80 g kg<sup>-1</sup>.

## 4.2 Fertilidade

### 4.2.1 Atributos Químicos

Os valores médios dos atributos relacionados à fertilidade do solo são mostrados a seguir (**Tabela 5**).

**Tabela 5: Características químicas dos perfis Argissolo P1 e Latossolo P2.**

	pH	pH	P	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	H <sup>+</sup> +Al <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	SB	CTC	V	m
	(1; 2,5)	(1;2,5)											
	Água (g kg <sup>-1</sup> )	KCl (g kg <sup>-1</sup> )	mg dm <sup>-3</sup>	-----cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----							%	--	
<b>Perfil 1: Argissolo Vermelho Amarelo Distrófico úmbrico (PVd)</b>													
<b>Ho (0-3 cm)</b>	5,6 A	3,9B	5,4A	0,1A	0,1A	20,3A	4,8A	8,2A	3,0A	11,4A	16,1A	35,8A	29,7D
<b>A (20-40 cm)</b>	5,0A	3,8C	3,7B	0,1A	0,1A	19,4A	2,9C	0,0C	0,9B	1,0C	3,9C	5,1C	73,7B
<b>AB (40-60 cm)</b>	5,0A	3,9B	3,1B	0,1A	0,1A	20,6A	2,8D	0,1C	0,3B	0,5C	3,3C	2,5C	84,0A
<b>BA (60-80 cm)</b>	5,1A	4,0AB	4,9A	0,2A	0,1A	18,5A	4,1B	3,3B	0,8B	4,3B	8,4B	19,2B	49,0C
<b>B (80-160 cm)</b>	5,2A	4,1A	2,9B	0,1A	0,1A	13,7A	4,1B	0,1C	0,5B	0,7C	4,8C	7,0C	85,5A
<b>C.V. (%)</b>	3,2	0,8	7,0	67,6	35,1	30,8	0,0	102,1	29,0	11,2	5,5	21,4	3,5
<b>Perfil 2: Latossolo Vermelho Distrófico típico (PVd)</b>													
<b>A (0-20 cm)</b>	4,7B	3,8C	4,3A	0,1A	0,1A	12,2A	2,7C	0,0A	0,4B	0,6A	3,3B	4,8A	83,1B
<b>BA (20-60 cm)</b>	4,8B	4,1B	3,1B	0,1A	0,1A	15,0A	3,5B	0,0A	0,0C	0,1B	3,6B	0,8A	96,7A
<b>B (20-160 cm)</b>	5,1A	4,2A	2,7B	0,1A	0,1A	11,4A	3,8A	0,1A	0,5A	0,6A	4,4A	5,5A	86,7B
<b>C.V. (%)</b>	1,5	0,3	4,5	84,9	9,8	34,3	2,1	244,9	0,0	20,2	3,1	58,8	2,2

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si de acordo com o Teste de Tukey a 5% probabilidade.

Os solos P1 e P2 apresentam necessidade de calagem. De maneira geral, o pH do solo na faixa de 5,5 a 6,5 é favorável ao crescimento da maioria das plantas, como ocorre no solo do Engenho Triunfo e diferentemente do solo da Destilaria Macaíba que apresenta pH abaixo da faixa ideal para maioria das culturas, pois pH abaixo de 5,5 pode afetar a disponibilidade de nutrientes, provocando assim danos ao crescimento das plantas devido às elevadas concentrações de elementos tóxicos, como o  $\text{Al}^{3+}$ . Quando o pH do solo é ácido, íons fosfato se combinam com ferro e alumínio formando compostos de baixa solubilidade, indisponíveis às plantas. Ao mesmo tempo os teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  serão baixos, a CTC efetiva será baixa, assim como a saturação por bases (V) observadas assim entre os dois perfis (**Tabela 5**). Tomé Júnior (1997) ressalta que por outro lado haverá maior disponibilidade de Fe, Cu, Mn e Zn, podendo ocasionar toxidez por esses micronutrientes.

Teores médios de fósforos (P) foram registrados entre os dois perfis com valores sempre acima de  $3,0 \text{ mg dm}^{-3}$  em virtude da riqueza do material de origem, pois o P1 apresentou valores de 2,9 a  $5,4 \text{ mg dm}^{-3}$  e o P2 2,7 a  $4,3 \text{ mg dm}^{-3}$  os quais diferem estatisticamente. Segundo Brasil (1972) os solos brasileiros, inclusive os solos do semi-árido em geral, são pobres em P devido a sua baixa concentração no material de origem. Entretanto, os valores de  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ , P e SB, não diferem estatisticamente entre si. Os solos são naturalmente pobres e, segundo Carneiro *et al.* (2009), a baixa fertilidade deve-se à natureza distrófica dos solos. Jakelaitis *et al.* (2008) também perceberam a natureza distrófica do Argissolo Vermelho-Amarelo, resultando em pobreza nutricional.

Para Portugal, Costa e Costa (2010), os teores de nutrientes mais baixos na mata explicam-se, em parte, pelo fato de que grande parte dos nutrientes está alocada na vegetação e em razão da pobreza natural dos Argissolos, que apresentam caráter distrófico. Guareschi, Pereira e Perin (2013), em estudo das frações da matéria orgânica e das propriedades físicas e químicas em áreas de um Latossolo sob diferentes sistemas de manejo no cerrado do estado de Goiás, apresentaram valores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  semelhantes com os dados químicos do Engenho Triunfo, com diferença nos teores de  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{H}^+ + \text{Al}^{+3}$  ( $1,9 \text{ cmolc kg de Mg}$ ,  $0,5 \text{ cmolc kg de Al}$ ,  $13,3 \text{ cmolc kg de H}^+ + \text{Al}^{+3}$ ), valores estes inferiores aos do Engenho Triunfo ( $0,5$  a  $3,0 \text{ cmolc kg de Mg}^{+2}$ ,  $4,1$  a  $4,8 \text{ cmolc Kg de Al}$ ,  $13,7$  a  $20,3 \text{ cmolc kg de H}^+ + \text{Al}^{+3}$ ), onde houve diferença estatística entre os horizontes O e B em relação aos teores de  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Al}^{+3}$ , já os teores de  $\text{H}^+ + \text{Al}^{+3}$  não se diferenciaram estatisticamente. O P1 obteve baixa saturação por bases (V) e baixa CTC, com exceção do horizonte O ( $35,8 \text{ cmolc dm}^{-3}$ ), principalmente

devido ao teor de CO elevado, o que lhe confere certa toxidez por  $Al^{+3}$  (**Tabela 5**). Quando o CO total do solo aumenta, eleva também a CTC. Como consequência há uma menor quantidade de  $K^+$  na solução do solo e menor é a sua perda por lixiviação (YAMADA; ABDALLA, 2004). Os resultados das análises relativas à M.O e suas frações, bem como N e relação C/N são apresentadas nas **Tabelas 6 e 7**.

Resultado contrário é obtido quando ocorre a redução da CTC, devido ao mau manejo do solo (revolvimento intenso, queima de resíduos, solo descoberto, etc.). O P2 obteve saturação por bases, CTC, teor de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  e de P com valores baixos. Por outro lado, possui alta quantidade de C e MO. A saturação por bases abaixo de (V%) 50 % em todos os horizontes atribui a este solo o caráter distrófico. Com relação ao CO, a quantidade mais elevada ocorreu no horizonte O do P1 ( $52,6 \text{ g kg}^{-1}$ ) e no P2 apresentou alto valor no horizonte A ( $16,9 \text{ g kg}^{-1}$ ), atingindo valores expressivos, sobretudo nas primeiras camadas, o que comprova a boa aptidão agrícola desse solo (**Tabela 6**).

**Tabela 6: Fracionamento da Matéria Orgânica avaliada e relação C/N a diferentes profundidades do P1 e P2.**

HORIZONTES	CO	N <sub>Total</sub>	C/N	C-AF	C-AH	C-HUM
	g kg <sup>-1</sup>			-----g kg <sup>-1</sup> -----		
<b>P1: Engenho Triunfo</b>						
<b>Ho</b>	52,6 A	4,3 A	14 A	7,7 A	5,1 A	21,0 A
<b>A</b>	26,2 B	3,6 A	8 A	3,9 B	3,4 B	16,7 B
<b>AB</b>	19,0 C	1,9 A	11 A	1,9 C	2,9 B	15,9 C
<b>BA</b>	16,9 C	1,9 A	9 A	0,2 D	3,9 B	12,3 D
<b>B</b>	6,6 D	2,7 A	3 A	0,2 D	2,9 B	2,2 E
<b>C.V. (%)</b>	7,0	36,5	38,3	8,5	3,7	1,0
<b>P2: Destilaria Macaíba</b>						
<b>A</b>	16,9 A	1,4 A	12 A	3,2 A	4,8 A	7,0 A
<b>BA</b>	6,8 B	0,7 A	12 A	2,8 A	3,7 B	1,9 B
<b>B</b>	1,7 C	1,2 A	3 A	3,1 A	3,2 B	1,7 B
<b>C.V. (%)</b>	7,6	58,3	55,8	3,2	5,0	1,8

CO: Carbono orgânico total; N total: Nitrogênio total; C:N: Relação carbono-nitrogênio; C-AF: Ácido fúlvico; C-AH: Ácido húmico e C-HUM: Humina. Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si de acordo com o teste de Tukey a 5% probabilidade.

Barros *et al.*, (2013) ao avaliarem o estoque de carbono e nitrogênio em solos dos Tabuleiros Costeiros Paraibanos, não identificaram diferenças estatísticas nos valores de C/N em profundidade, corroborando com este trabalho. Na avaliação do carbono dos ácidos húmicos (C-AH), o horizonte O do Engenho Triunfo apresentou o maior teor deste elemento ( $5,1 \text{ g kg}^{-1}$ ), o mesmo foi observado no horizonte A do perfil da Destilaria Macaíba ( $4,8 \text{ g kg}^{-1}$ ) (**Tabela 6**).

Não houve diferença estatística entre os demais horizontes nos dois perfis (**Tabela 6**) novamente, como aconteceu com o CO, demonstrando que o efeito do acúmulo de resíduos vegetais foi restrito às camadas mais superficiais. Os teores de C-AH variaram de 2,9 a  $5,1 \text{ g kg}^{-1}$  e de 3,2 a  $4,8 \text{ g kg}^{-1}$ , para o Engenho Triunfo e Destilaria Macaíba, respectivamente. Valores próximos a estes foram determinados por Santana *et al.* (2011). A prevalência de ácidos húmicos nos solos pode resultar, em longo prazo, em ambientes menos favoráveis à atividade microbiana, com concomitante redução da fertilidade do solo (BENITES *et al.*, 2005) e a menor intensidade de transformação da matéria orgânica do solo, o mesmo do observado neste trabalho.

Outro fato a considerar é a maior intensidade do processo de oxidação da matéria orgânica nas camadas mais superficiais, favorecendo a formação de ácidos húmicos (VALLADARES *et al.*, 2008). Para o carbono da fração ácidos fúlvicos (C-AF) nos horizontes do Engenho Triunfo, os valores variaram entre 0,2 a  $7,7 \text{ g kg}^{-1}$  (**Tabela 6**). Valores de carbono da fração humina (C-HUM) contribuíram com mais de 50 % para o carbono do solo, variando de 2,2 a  $21,0 \text{ g kg}^{-1}$  e de 1,7 a  $7,0 \text{ g kg}^{-1}$  nos horizontes do perfil do Engenho Triunfo e Destilaria Macaíba, respectivamente (**Tabela 6**).

Maiores teores de C-HUM foram identificados nas camadas superficiais (horizonte O e A) os quais foram decrescendo com o aumento da profundidade, concordando com os resultados obtidos por Melo e Schefer (2009). Comportamento semelhante foi descrito por Xavier *et al.* (2013) em estudos de dinâmica de carbono em solos no estado do Ceará. No entanto, para este estudo, dentre as frações húmicas, a humina foi a que apresentou os maiores teores de carbono, isso porque áreas de florestas nativas, sem perturbação do solo, apresentam maior polimerização de compostos húmicos, aumentando a proporção de C-AH em relação ao C-AF.

**Tabela 7: Comparação entre (P1 e P2) – Fracionamento da matéria orgânica avaliada e relação C/N a diferentes profundidades.**

<b>SOLO</b>	<b>CO</b> g kg <sup>-1</sup>	<b>N<sub>total</sub></b>	<b>C:N</b>	<b>C-AF</b> -----	<b>C-AH</b> g kg <sup>-1</sup>	<b>C-HUM</b> -----
<b>Argissolo</b>	24,2 A	2,9 A	9 A	2,8 B	3,6 B	13,6 A
<b>Latossolo</b>	8,5 B	1,1 B	9 A	3,0 A	3,9 A	3,5 B
<b>C.V. (%)</b>	7,6	41,5	45,8	6,8	4,3	1,1

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre os perfis de acordo com o teste de Tukey a 5% probabilidade.

Além disso, o maior acúmulo da matéria orgânica no solo destes sistemas naturais pode contribuir para aumento dos estoques de ácidos húmicos, por meio do processo de herança de compostos de matéria orgânica fresca, de modo semelhante ao que ocorreria com a humina herdada, particularmente, da lignina (Stevenson, 1982). O C-HUM representa a maior parte do CO do solo, conforme observado por Barreto *et al.*, (2008), Loss *et al.*, (2010) e Xavier *et al.*, (2013).

Em geral, os valores de carbono das substâncias húmicas foram superiores no perfil do Argissolo (**Tabela 7**). Este dado pode ser decorrente em virtude da maior densidade e diversidade de espécies vegetais nesta área comparadas a área do perfil do Latossolo. Sendo esta condição favorável à decomposição dos resíduos orgânicos para posterior formação das substâncias húmicas. Comportamento semelhante foi observado por Silva *et al.*, (2006) e Loss *et al.*, (2010).

As substâncias húmicas são encontradas em todos os solos, e inevitavelmente nas águas. Entretanto a quantidade e a composição em água dependerão da quantidade de lavagem do solo e especialmente, as composição mineral, da capacidade de troca catiônica e pH, pois, o pH exerce grande influência na ionização dos grupos ácidos, devido a ocorrência de variação da quantidade de cargas formais na cadeia, levando a uma maior ou menor abertura na molécula orgânica.

Assim as substâncias químicas que estão presentes nos defensivos agrícolas ao material húmico dissolvido, serve como um mecanismo para aumentar a mobilidade desses compostos, ressaltando a sua importância nos efeitos de biodegradação, volatilização, hidrólise, fotólise, e bioacumulação de poluentes, pois a presença das substâncias húmicas aumenta conseqüentemente a atividade microbiana dos solos, podendo assim, complexar os íons metálicos, reduzindo sua toxicidade (BARREIRO, 2005).

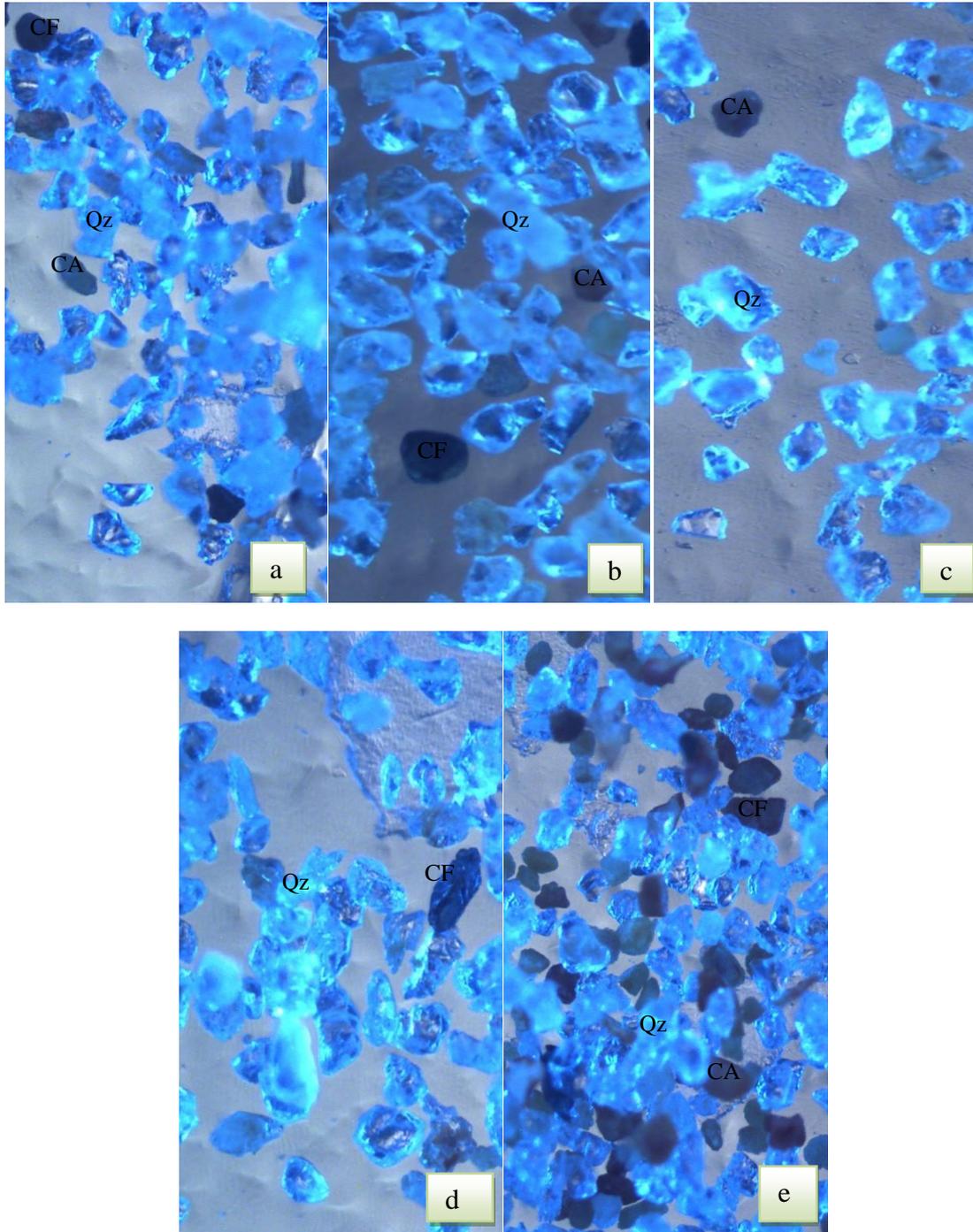
#### 4.3 Análise Mineralógica

A análise mineralógica foi fundamental para o estudo de fotodegradação do herbicida hexazinona, pois a presença dos minerais, por exemplo, argila, silicatos e óxidos metálicos (ferro e manganês), são responsáveis pela captura de cátions nutrientes tais como,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ , desempenhando assim, importante papel no fluxo de nutrientes no solo, alterando assim suas propriedades físicas, químicas e conseqüentemente uma elevada área superficial

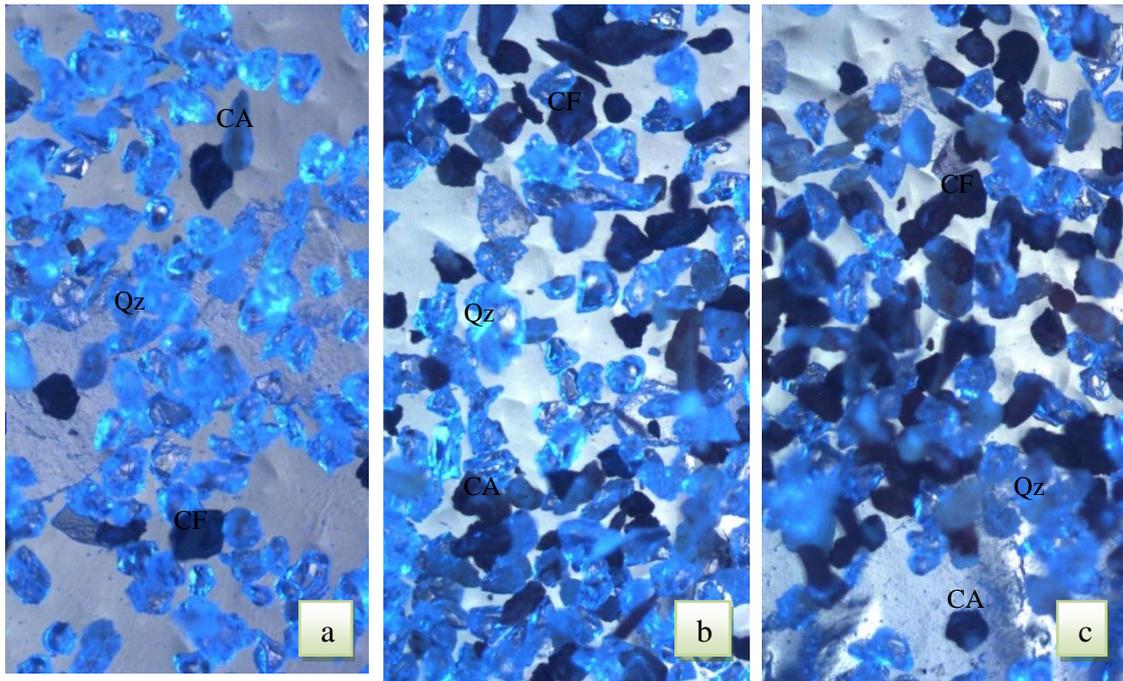
como os óxidos que em virtude disto são bastante adsorventes, participando de reações ácido-base, redox, precipitação e fotoquímica (BARREIRO, 2007). Os solos tropicais apresentam alto grau de intemperismo, com mineralogia da fração argila dominada por minerais silicatados do tipo 1:1 e óxidos de ferro e alumínio. A lixiviação do herbicida contribui para contaminação do solo e dos lençóis freáticos, sendo influenciada principalmente pela mineralogia, textura e estrutura do solo, que interferem no tempo de contato entre a fase líquida e sólida do solo, em condições elevadas de precipitação (MAGALHÃES *et al.*, 2012)

#### *4.3.1 Caracterização por Microscopia Ótica da Fração Areia*

A seguir são apresentadas as imagens obtidas por Microscopia Ótica da Fração Areia muito fina (**Figura 18 e Figura 19**).



**Figura18:** Imagem de Microscopia Ótica correspondente à concreção ferruginosa (CF) mais polida e concreção argilosa (CA) com superfície rugosa e quartzo (Qz) anguloso a subanguloso, com crosta de alteração na fração areia muito fina do Engenho Triunfo (0,106-0,053 mm) Argisolo Vermelho-Amarelo, correspondente aos horizontes: a) O, b) A, c) AB, d) BA e e) B.



**Figura 19:** Imagem de Microscopia Ótica correspondente às concreções ferruginosas (CF), com alta esfericidade, angulosa a subangulosa e quartzo (Qz) anguloso a subanguloso, com crosta de alteração, na fração areia muito fina da Destilaria Macaíba (0,106-0,053 mm) Latossolo Vermelho, correspondentes aos horizontes: a) A b) BA c) B.

A fração areia do solo do P1 (Argissolo Vermelho-Amarelo) e P2 (Latossolo Vermelho) é composta basicamente de quartzo e concreções ferruginosas (hematita, goethita). Na fração areia grossa o quartzo ocorre em grãos angulosos a muito angulosos, parcialmente recobertos por crosta de alteração de óxido de ferro apresentando cor marrom avermelhada. As concreções apresentam grau de esfericidade alta, angulosa a subangulosa, sendo que dos 5% das concreções ferruginosas, 2% apresentam magnetismo. As concreções argilosas, mais friáveis que as ferruginosas e com hábito de bordas rugosas, contribuem com apenas 2% em toda a fração arenosa do solo. Com a redução do tamanho das partículas arenosas percebe-se um aumento do percentual das concreções ferruginosas e redução para traço do percentual dos minerais magnéticos. Os altos valores de quartzo são praticamente os mesmos em toda a fração arenosa dos dois perfis. No entanto, o recobrimento com crostas ferruginosas não foi diminuído acentuadamente na fração areia muito fina.

De acordo com as **Tabela 8** e **Tabela 9** verifica-se a composição mineralógica em percentagem da fração areia muito fina e areia grossa nos horizontes do P1 e P2.

**Tabela 8: Composição Mineralógica, em percentagem (% v/v), da fração areia muito fina (0,106-0,053 mm), dos horizontes dos P1 e P2.**

Horiz./Prof. cm	Concreções*	Detritos	Feldspatos	Carvão	Quartzo	Turmalina	Raízes	Biotita	Muscovita	Fragmento de rocha	Piroxênios	Anfibólios
<b>PERFIL 1 - Areia-PB: Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico úmbrico</b>												
O 3 - 0	**tr	-	-	-	> 99	-	-	-	-	-	-	-
A 0 - 20	**tr	-	-	-	> 99	-	-	-	-	-	-	-
AB 20 - 40	**tr	-	-	-	> 99	-	-	-	-	-	-	-
BA 40 - 60	**tr	-	-	-	> 99	-	-	-	-	-	-	-
B 60 - 160	**tr	-	-	-	> 99	-	-	-	-	-	-	-
<b>PERFIL 2 - Areia-PB: Latossolo Vermelho Distrófico típico</b>												
A 0 - 20	**tr	-	-	-	> 99	-	-	-	-	-	-	-
BA 20 - 60	**tr	-	-	-	> 99	-	-	-	-	-	-	-
B 60 - 160	**tr	-	-	-	> 99	-	-	-	-	-	-	-

\*concreções: ferruginosas e argilosas; \*\*tr: traço (< 1%).

**Tabela 9: Composição Mineralógica, em percentagem (%v/v), da fração areia grossa (0,106-0,053 mm) dos horizontes dos P1 e P2.**

Hor./Prof. cm	Concreções*	Detritos	Feldspatos	Carvão	Quartzo	Turmalina	Raízes	Biotita	Muscovita	Fragmento de rocha	Piroxênios	Anfibólios
<b>PERFIL Engenho Triunfo, Areia-PB: Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico úmbrico</b>												
O 3 - 0	1,96	-	-	-	97,22	**tr	-	-	-	-	-	-
A 0 - 20	**tr	-	-	-	99,85	-	-	-	-	-	-	-
AB 20 - 40	**tr	-	-	-	89,69	-	-	-	-	-	-	-
BA 40 - 60	**tr	-	-	-	82,85	-	-	-	-	-	-	-
B 60 - 160	1,31	-	-	-	105,56	-	-	-	-	-	-	-
<b>PERFIL Destilaria Macaíba, Areia-PB: Latossolo Vermelho Distrófico típico</b>												
A 0 - 20	**tr	-	-	-	98,96	-	-	-	-	-	-	-
BA 20 - 60	1,95	-	-	-	97,46	-	-	-	-	-	-	-
B 60 - 160	4,37	-	-	-	98,45	-	-	-	-	-	-	-

O P1 e o P2 apresentaram horizontes com esfericidade e arredondamento com grau de esfericidade média e baixo arredondamento com partículas ferromagnéticas em ambas as frações de areia grossa e areia muito fina. No entanto, não foi observada a presença de nódulos carbonáticos e mangânicos nas frações analisadas. Nas frações arenosas (areia grossa e areia muito fina) de ambos os perfis observou-se presença de concreções argilosas e ferruginosas além do elevado valor de quartzo existente em todos os horizontes (**Tabelas 10 e 11**).

#### *4.3.2 Caracterização das Frações Areia, Silte e Argila por DRX*

As **Tabelas 10 e 11** apresentam a composição mineralógica por DRX do P1(Argissolo Vermelho-Amarelo) e P2 (Latosolo Vermelho).

**Tabela 10: Composição Mineralógica % (m/m) do Argissolo Vermelho-Amarelo obtida por DRX com refinamento pelo Método de Rietveld (P1).**

		% Quartzo	% Caulinita	% Muscovita	% Feldspato-K	%Feldspato-Na	% Hematita	% Gibbsita
<b>Ho</b>	<b>Areia</b>	47,49	4,36	0,56	41,73	4,81	0,62	0,43
	<b>Silte</b>	9,75	54,76	0,35	21,55	0,87	11,05	1,67
	<b>Argila</b>	0,75	22,55	3,20	9,7	9,16	2,60	52,03
<b>A</b>	<b>Areia</b>	61,28	8,42	2,58	23,62	1,13	0,47	2,51
	<b>Silte</b>	14,33	36,63	3,49	42,34	0,38	2,68	0,14
	<b>Argila</b>	3,81	36,16	2,12	39,11	4,39	0,66	13,75
<b>AB</b>	<b>Areia</b>	64,18	2,24	0,96	28,64	0,24	3,64	0,09
	<b>Silte</b>	12,09	42,13	3,86	29,75	3,94	1,73	6,49
	<b>Argila</b>	3,52	77,39	5,07	9,94	2,04	1,07	0,96
<b>BA</b>	<b>Areia</b>	65,84	0,07	0,20	19,46	13,93	0,40	0,60
	<b>Silte</b>	34,21	18,92	5,82	16,48	11,24	2,29	0,24
	<b>Argila</b>	2,23	58,36	4,85	15,10	12,94	2,16	4,36
<b>B</b>	<b>Areia</b>	58,47	16,77	5,94	16,45	2,10	0,17	0,09
	<b>Silte</b>	7,57	62,87	9,39	14,58	3,58	1,66	0,36
	<b>Argila</b>	1,07	59,67	5,08	20,65	7,66	5,01	0,87

**Tabela 11: Composição Mineralógica % (m/m) do Latossolo Vermelho obtida por DRX com refinamento pelo Método de Rietveld (P2).**

		% Quartzo	%Caulinita	%Muscovita	%Ilita	% Feldspato- K	% Feldspato- Na	% Goethita	%Hematita	% Gibbsita	%Outros*
<b>A</b>	<b>Areia</b>	35,32	8,32	3,42	0,02	45,73	7,16	-	-	0,02	0,01
	<b>Silte</b>	6,81	50,47	9,14	14,97	0,90	1,45	2,30	12,67	0,27	1,00
	<b>Argila</b>	0,05	50,83	11,95	17,79	1,27	0,32	9,92	7,16	0,35	0,37
<b>BA</b>	<b>Areia</b>	51,99	14,37	5,32	0,59	4,34	20,30	0,97	1,25	-	0,88
	<b>Silte</b>	38,05	28,83	6,79	7,67	5,35	3,52	2,59	3,14	2,86	1,17
	<b>Argila</b>	11,70	43,69	7,74	12,30	5,56	2,92	2,19	8,01	4,38	1,46
<b>B</b>	<b>Areia</b>	77,54	11,44	4,88	0,37	2,58	0,08	0,02	1,70	0,01	-
	<b>Silte</b>	58,86	11,36	3,36	5,95	9,04	3,29	2,72	3,66	0,11	1,62
	<b>Argila</b>	6,5	52,22	8,38	9,74	4,75	3,33	2,76*	6,44	2,35	3,23

\*= fase não confirmada.

A análise por DRX da fração areia muito fina confirmou a presença de quartzo e hematita com percentagem significativa para os dois perfis em estudo (**Tabela 10 e Tabela 11**). Conforme os resultados obtidos nos difratogramas da área de mata dos respectivos solos, observou-se que os solos de mata são constituídos basicamente de caulinita, quartzo, goethita, hematita muscovita, feldspato-K e feldspato-Na. Contudo, o P1 (Horizontes O, A, AB, BA e B) demonstra maiores teores de caulinita quando comparados ao P2 (Horizontes A, BA e B). P1 (Argissolo Vermelho-Amarelo) e do P2 (Latossolo Vermelho).

#### 4.3.2.1 Argissolo Vermelho-Amarelo

O Argissolo vermelho-amarelo analisado neste trabalho apresenta em sua fração areia predominância de quartzo (Qz) com maior teor no Horizonte BA (65,84%), mostrando seu alto grau de desenvolvimento. Na fração silte do argissolo há semelhança com o latossolo, notando-se a presença de caulinita (Ct) e valores expressivos de quartzos. Já a composição mineralógica da fração argila do argissolo vermelho-amarelo é semelhante a da fração silte, em termos de % (**Tabela 10**). Observou-se também a presença de caulinita em todos os horizontes.

Segundo Lunardi-Neto e Almeida (2013), ao avaliarem a mineralogia por DRX das frações silte e argila, com horizontes subsuperficiais escurecidos em Santa Catarina dos argissolos revelou-se predominância de caulinita, já na fração silte, os difratogramas indicaram somente quartzo em quantidades detectáveis, valores estes que corroboram com os teores de caulinita encontrados nos horizontes do P1 e que aumentaram de acordo com a profundidade dos horizontes (Ho 22,55; A 36,16; AB 77,39; BA 58,36 e B 59, 67%).

#### 4.3.2.2 Latossolo Vermelho

A composição mineralógica da fração areia do Latossolo Vermelho estudado revela a presença predominante quartzo (Qz), com o argilomineral caulinita nas frações areia e silte. Campos *et al.*, (2011) avaliando a composição mineralógica das frações areia e silte dos horizontes diagnósticos superficiais e subsuperficiais também de um Latossolo e Argissolo da região sul do Amazonas, em diferentes segmentos de vertente,

encontraram forte presença de gibbsita (hidróxido de alumínio), hematita (óxidos de ferro), quartzo e caulinita nas camadas superficiais e subsuperficiais, assim como os óxidos de titânio (ilmenita) que corroboram com os dados obtidos neste estudo (**Tabela 11**).

Já a caracterização da fração argila revelou tratar-se de um solo predominantemente caulínico, apresentando reflexões de gibbsita devido ser um solo muito intemperizado, uma vez vista nos difratogramas em **Apêndice B**. Os dados obtidos por DRX (**Tabela 11**) mostraram que a caulinita e a gibbsita foram identificadas como os minerais dominantes na fração argila do Latossolo Vermelho do P2 e o da Destilaria Macaíba (P1), assim Medeiros (2007) também analisando um Latossolo Vermelho do Estado da Paraíba com graus de intemperismo diferentes, segmentos de vertente, encontraram forte presença de gibbsita (hidróxido de alumínio), hematita (óxidos de ferro), quartzo e caulinita nas camadas superficiais e subsuperficiais, assim como os óxidos de titânio (ilmenita) que corroboram com os dados obtidos neste estudo (**Tabela 11**).

Campos *et al.*, (2011) ao compararem a composição mineralógica de um Argissolo Vermelho–Amarelo e um Latossolo Vermelho entre outras classes de solos da região da Amazônia, observaram que não haviam variações entre eles, pois ambos apresentavam grande predominância na fração argila de silte, argila e areia. No entanto, comparando-se os dois perfis (P1 e P2) deste estudo observam-se quanto ao tipo de minerais que houve pequena variação entre eles, pois P1 não apresentou Ilita e Goethita, mas quanto aos teores dos minerais o P1 apresentou grandes quantidades na fração argila de caulinita, muscovita e hematita, enquanto o P2 mostrou maiores quantidades de caulinita, muscovita, feldspato-K, feldspato-Na, hematita e gibbsita, dados estes que se diferenciam entre os perfis apenas, pela presença de feldspato e gibbsita que se mostraram com grande intensidade no P1, não se fazendo presente no P2 (**Tabela 10 e Tabela 11**).

Por fim, ambos os solos apresentaram partículas com comportamento magnético, um indício de presença de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), mas somente a presença de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) pôde ser confirmada, o que pode estar relacionado ao limite de detecção de fases com teores abaixo de 0,5 % (m/m). Os difratogramas de raios-X das frações mineralógicas de areia, silte e argilas discutidas aqui estão em **Apêndice B**.

#### 4.4 Análise Química por Fluorescência de Raios-X (FRX)

##### 4.4.1 Argissolo Vermelho – Amarelo

A representação de teores dos elementos identificados nas amostras do Argissolo Vermelho-Amarelo através da técnica de FRX encontra-se na **Tabela 12**.

**Tabela 12: Teores dos elementos identificados nas amostras através da técnica de FRX, na profundidade de 0-160 cm, dados em % (m/m).**

Perfil – 1: Engenho Triunfo					
	Ho	A	AB	BA	B
Elementos	0-20 cm	20-40 cm	40-60 cm	60-80 cm	80-160 cm
<b>Si</b>	42,96	44,04	42,60	44,94	34,98
<b>Fe</b>	24,17	26,79	27,65	24,27	33,05
<b>Al</b>	21,17	21,84	22,89	21,40	27,21
<b>Ti</b>	3,74	3,59	3,57	3,79	2,97
<b>K</b>	3,32	2,89	2,51	3,57	1,33
<b>Ca</b>	3,04	0,38	0,32	1,37	0,13
<b>Mg</b>	0,67	-	-	-	-
<b>S</b>	0,24	0,17	-	0,25	0,09
<b>Mn</b>	0,20	-	-	-	-
<b>Ag</b>	0,18	-	-	-	-
<b>Zr</b>	0,18	0,19	0,21	0,31	0,20
<b>Zn</b>	0,08	-	-	-	-
<b>Cl</b>	-	0,05	-	-	-
<b>P</b>	-	-	0,22	-	-
<b>Sr</b>	-	-	-	0,06	-

Segundo os dados obtidos, pode-se observar (**Tabela 12**) que o Si apresenta os maiores valores nas amostras de solo de cada horizonte do P1, independentemente da profundidade. Isso ocorre devido à crosta terrestre ser formada principalmente de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e silicatos (tetraedros e  $\text{SiO}_4$ ). Rocha e Xavier (2000) apontam que esses

minerais são os de maior ocorrência na natureza, constituindo até 90% da crosta terrestre. Dessa maneira, a crosta terrestre continental é formada por uma estrutura contendo basicamente Si, O e Al, cujos interstícios são preenchidos por outros elementos como Fe, Ca, Mg, Na, K e entre outros.

O Argissolo Vermelho-Amarelo apresentou na sua mineralogia quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), muscovita ( $\text{K}_2\text{Al}_4[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH},\text{F})_4$ ), microcline ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) e/ou ortoclase ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) – denominados feldspato-K, oligoclase ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) – denominado feldspato-Na, hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) (Tabela 11). Como esperado, notam-se teores mais elevados de Si e Fe presentes na hematita, quartzo e muscovita, além da forte predominância do Si e do Al, respectivamente. Conforme Bland e Rolls (1998), a sílica e silicatos são os materiais mais comuns na crosta da Terra, correspondendo a 90% aproximadamente do total dos outros minerais. Eles ocorrem não só como componentes das rochas, mas também como produtos do intemperismo.

#### *4.4.2 Latossolo Vermelho*

A **Tabela 13** apresenta os teores dos elementos identificados nas amostras do Latossolo Vermelho.

**Tabela 13: Teores dos elementos identificados nas amostras através da técnica de FRX, na profundidade de 0-160 cm, dados em % (m/m).**

<b>Perfil – 2: Destilaria Macaíba</b>			
<b>Elementos</b>	<b>A</b>	<b>BA</b>	<b>B</b>
	<b>0-20 cm</b>	<b>20-40 cm</b>	<b>40-160 cm</b>
<b>Si</b>	32,02	34,40	27,31
<b>Fe</b>	43,29	40,25	49,31
<b>Al</b>	19,19	21,38	18,33
<b>Ti</b>	3,72	3,50	3,73
<b>K</b>	1,00	-	0,51
<b>Ca</b>	-	0,16	0,13
<b>S</b>	0,09	-	-
<b>Mn</b>	0,11	-	0,28
<b>Ag</b>	-	0,18	-
<b>Zr</b>	0,36	0,09	0,11
<b>P</b>	0,17	-	-
<b>Cr</b>	-	-	0,25

O Latossolo Vermelho apresentou na sua mineralogia quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ), muscovita ( $\text{K}_2\text{Al}_4[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH}, \text{F})_4$ ), illita ( $\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$  microcline ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) e/ou Ortoclase ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) – denominado feldspato-K, Oligoclase ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) – denominado feldspato K, goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Em virtude de ser uma área de mata, não sofrendo manejo, os teores K, Ca e P, entre outros elementos, apresentaram baixos valores.

Comparando os dois perfis nota-se que o teor de Fe no P2 (**Tabela 13**) é maior que no P1 (**Tabela 12**), evidenciando a elevada coloração vermelha. Em relação ao Argissolo Vermelho-Amarelo, observa-se uma sensível redução do teor de Fe e como consequência desta escassa presença de óxidos de ferro fica evidenciada o estágio de intemperismo menos avançado que o Latossolo Vermelho. Já em relação à disponibilidade de fósforo percebe baixo valor entre os dois tipos de solo decorrente de ser uma área inativa, além desse nutriente ser adsorvido na superfície dos minerais

secundários por serem solos intemperizados. Farias *et al.* (2009) avaliando a disponibilidade de P nos solos de referência do Estado de Paraíba, concluíram que a adição de P na forma de fertilizante a solos ácidos e muito intemperizados promove a adsorção de parte desse elemento na superfície dos minerais secundários da fração argila (principalmente óxidos de ferro e de alumínio) e outra parte se precipita com íons  $Fe^{+3}$  e  $Al^{+3}$  presentes na solução do solo, exigindo que práticas adequadas de manejo como adubação fosfatada nesses solos sejam adotadas.

Os dados de Difração de Raio-X do P1 (Engenho Triunfo) e do P2 (Destilaria Macaíba) (**Tabelas 10 e 11**) têm seus resultados corroborados pela análise de Fluorescência de Raio-X. Portanto as amostras do P1 e P2 apresentaram grande quantidade do mineral feldspato classificados como feldspato-K e feldspato-Na, onde a rede cristalografia nunca mudou senão seria outro mineral, o que ocorreu foi à substituição de alguns átomos, por exemplo, o K e Na que podem ter sido trocados com Mg e outros íons.

#### 4.4.3 Fotodegradação Catalítica do Hexazinona em Superfície de Solo

Quando os herbicidas são aplicados no solo, ficam expostos a condições ambientais, onde são degradados pela influência dos agentes físicos como textura, área superficial, granulometria das partículas e a mineralogia dos solos, dos agentes químicos e biológicos, volatilizados, adsorvidos por colóides do solo (que determina o efeito residual do herbicida no solo) (Li *et al.*, 2003; Andreu; Pico, 2004; Gunasekara *et al.*, 2007), e são transportados externamente por lixiviação e escoamento superficial (Vryzas *et al.*, 2012).

A fotodegradação é importante para reduzir o nível de resíduo de herbicida no solo, pois as transformações químicas e biológicas são os processos mais importantes na degradação do herbicida em solo, onde a degradação microbiológica dos herbicidas ocorre por meio de uma ação adaptativa da microbiota e devido à degradação acidental, pois a presença do herbicida serve como estímulo para que a microbiota do solo induza a produção de enzimas capazes de degradar a molécula do princípio ativo (Oliveira Jr *et al.*, 2011).

Os resultados dos experimentos de degradação fotocatalítica do hexazinona com diferentes teores de  $TiO_2$ -P25 são apresentados na **Tabela 14**.

Tabela 14: Fotodegradação do hexazinona nos solos do Engenho Triunfo e Destilaria Macaíba com o uso do TiO<sub>2</sub> P-25.

	C. TiO <sub>2</sub> % (m/m)	C <sub>i</sub> . hexaz.i µg mL <sup>-1</sup>	ABS (UA)		C <sub>f</sub> . hexaz.( µg mL <sup>-1</sup> )		% RES hexaz.		
			Média	Desvpad	Média	Desvpad	Média	Desvpad	
<b>Argissolo</b>									
Controle	0	0	0,40	0,03	-	-	-	-	
1*	0	16	0,09	0,03	2,86	0,53	17,86	3,34	
2*	0,1	16	0,12	0,03	3,47	0,61	21,71	3,80	
3*	0,5	16	0,12	0,02	3,51	0,40	21,95	2,47	
4*	1	16	0,15	0,04	4,03	0,76	25,18	4,76	
5*	2	16	0,10	0,06	3,13	1,21	19,54	7,56	
<b>Latossolo</b>									
Controle	0	0	0,32	0,02	-	-	-	-	
1*	0	16	0,14	0,05	3,83	0,99	23,92	6,17	
2*	0,1	16	0,09	0,05	2,92	0,96	18,27	6,00	
3*	0,5	16	0,10	0,04	2,99	0,76	18,68	4,75	
4*	1	16	0,10	0,05	3,01	1,05	18,84	6,54	
5*	2	16	0,05	0,01	2,07	0,19	12,95	1,17	

\* Valores subtraindo-se o controle.

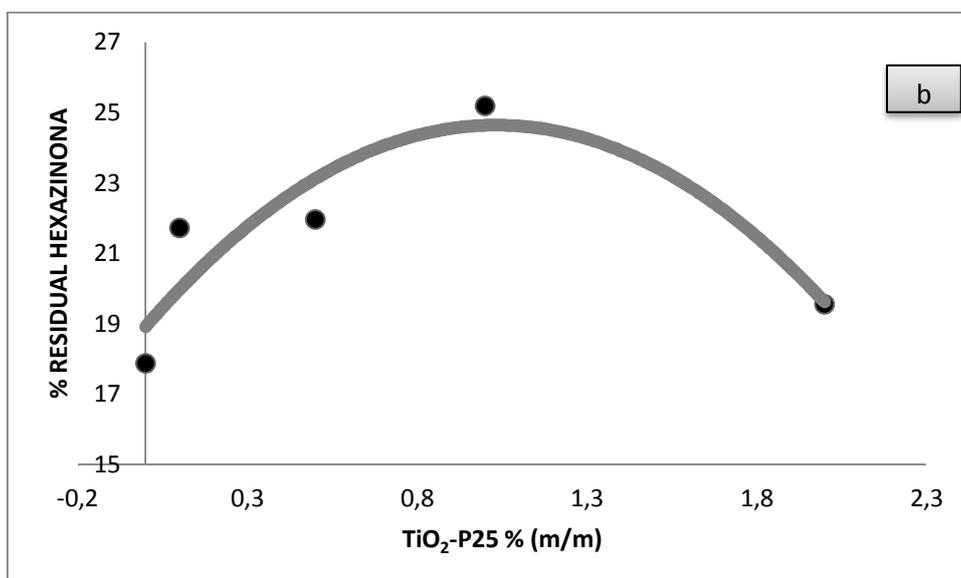
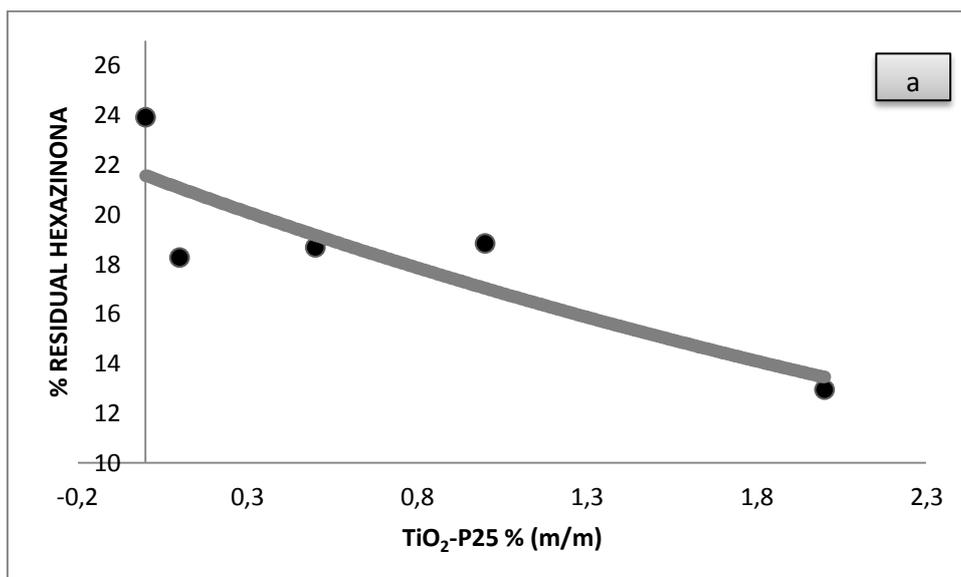
Os resultados do experimento de fotodegradação sob luz UV (365 nm) na ausência do catalisador TiO<sub>2</sub>-P25 mostraram resíduo de hexazinona de 17,86 % para o solo Argissolo e 23,92% para o solo Latossolo (**Tabela 14**), o que evidencia a ocorrência da reação de fotólise direta e/ou indireta do hexazinona.

De acordo com Cessna (2007) dependendo do espectro de absorção UV do composto e do comprimento de onda da radiação empregada, grupos cromóforos absorvem fótons encadeando reação fotoquímica direta. Enquanto na fotólise indireta, a reação envolve uma espécie sensibilizadora, tais como substâncias húmicas, óxidos de metais semicondutores e ainda NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e Fe<sup>+3</sup> que absorvem a luz gerando elétrons ou outras espécies que transferem energia para o substrato a ser degradado. Ainda de acordo com Cessna (2007), em comprimentos de onda maiores que 290 nm a fotodegradação da hexazinona ocorre muito lentamente em meio aquoso (~10% em 5 semanas), mas pode aumentar em água de rio (Rhodes, 1980 *apud* Cessna, 2007). Mabury and Crosby (1996 *apud* Cessna, 2007) também reportaram que a fotólise de hexazinona em água foi lenta, mostrando degradação não mensurável após 50 h de irradiação sob luz solar.

Nos solos estudados estão presentes minerais que contêm os elementos ferro (21,72 e 33,88%) e titânio (3,37 e 3,67 %), sendo os solos Argissolo e Latossolo, respectivamente, conforme análise por FRX (**Tabelas 12 e 13**), apontando para a possibilidade destes contribuírem para a degradação do hexazinona atuando como fotocatalisadores.

Na presença do catalisador TiO<sub>2</sub>-P25, com concentrações de 0 até 1,0%, houve tendência de aumento do resíduo de hexazinona de 17,86 a 25,78% para o Argissolo. Para o Latossolo, na presença de 0 a 0,1 % de catalisador, houve queda do resíduo de hexazinona de 23,93 para 18,27%, mas o comportamento se altera passando a um ligeiro aumento atingindo 18,84% para até 1,0% de catalisador. Contudo, a 2,0% de catalisador ambos os solos apresentaram redução no resíduo de hexazinona de 19,54 e 12,95% para o Engenho Triunfo e Destilaria Macaíba, respectivamente.

Este aumento do resíduo de hexazinona com doses de 0 até 1,0% de catalisador, observado para o solo Argissolo, não era esperado, pois um aumento da concentração de TiO<sub>2</sub>-P25 se traduz em redução dos teores de resíduos de compostos orgânicos até atingir-se uma concentração limite de catalisador.



**Figura 20:** Curvas da degradação fotocatalítica do hexazinona em superfície de solo, contendo TiO<sub>2</sub>-P25 e linha de tendência ajustada: a) Argissolo e b) Latossolo.

No geral, observa-se que os dois solos se comportaram de maneiras diferentes (**Figura 20**). Para entender esses resultados, pode-se associar à curva do % residual de hexazinona *versus* a concentração de catalisador uma função, que visualizada para o solo Argissolo observa-se um decaimento exponencial, enquanto para o solo Latossolo assemelha-se a uma parábola invertida. Para a degradação do agrotóxico uma etapa de adsorção precede a de fotocatalise. Com a possibilidade de componentes do solo atuarem como fotocatalisadores, onde haveria uma competição entre os sítios de adsorção presentes no solo e no TiO<sub>2</sub>-P25

pela molécula de hexazinona. No início do experimento não há a presença do TiO<sub>2</sub>-P25 e a degradação pode ser associada a algum componente no solo.

No caso do Argissolo como a adição do catalisador TiO<sub>2</sub>-P25 diminui a eficiência da fotocatalítica comparativamente ao material naturalmente presente, o efeito do catalisador TiO<sub>2</sub>-P25 adicionado a 2,0 % provoca uma inversão na tendência dos dados e o % residual de hexazinona agora diminui. Dois fenômenos estariam influenciando o evento, o decaimento exponencial do resíduo de hexazinona provocado pelos catalisadores e o comportamento logarítmico da adsorção do hexazinona em ambos catalisadores, que combinados resulta numa curva parabólica invertida. Para o Latossolo, a adição do catalisador TiO<sub>2</sub>-P25, mesmo a 0,1%, reduz o % residual de hexazinona que atinge um mínimo aos 2,0% de catalisador, ou seja, mesmo havendo o efeito catalítico de outra espécie naturalmente presente é possível observar o decaimento exponencial.

As **Tabelas 15 e 18** apresentam os resultados das análises químicas, físicas e mineralógicas das amostras de solo empregadas no experimento de fotodegradação.

De acordo com a **Tabela 15**, nota-se que os teores dos fatores químicos influenciaram na fotocatalise do hexazinona dos diferentes solos, pois ambos apresentaram altos valores de matéria orgânica, correspondentes a 48,46 e 26,14 g kg<sup>-1</sup> para o Argissolo e Latossolo, respectivamente, com diferenças entre si na classificação e nos teores de nutrientes que podem está disponíveis para as plantas. Segundo Gong *et al.*,(2001) ao avaliar a dinâmica da atrazina em solo por meio da fotólise notou-se que os ácidos húmicos, a matéria orgânica na presença de luz UV aceleram o processo degradação fotocatalítica. Existe uma forte correlação entre o teor de carbono orgânico do solo e sorção de herbicidas (Albarrán *et al.*, 2003; Ahangar *et al.*, 2008). A presença de matéria orgânica aumenta a capacidade tamponante e a CTC (Capacidade de troca catiônica) do solo. Segundo Oliveira *et al.*, (2011) a baixa CCT dos minerais de argila dos solos tropicais, a matéria orgânica, mesmo quando presente em pequenas proporções apresenta grande efeito sobre as propriedades físico-químicas dos solos. Contudo o Argissolo apresentou grande efeito sobre as propriedades físico-químicas do solo em relação ao Latossolo em virtude da sua baixa CTC.

Com relação às análises físicas (**Tabela 16**) nota-se que apesar dos dois solos apresentarem a mesma classe textural, classificada como argilosa, os teores de argila dispersa são bastante diferentes e correspondentes a 13 e 82 g kg<sup>-1</sup> para o Argissolo e Latossolo, respectivamente. Assim ferro (**Tabela 17**) presentes na fração argila contribuiu para a

fotodegradação do hexazinona mais ativamente no segundo solo (**Tabela 18**). O efeito residual é influenciado pelas condições do solo, como textura, nutrientes, cátions, teor de matéria orgânica, pH, temperatura (Martin *et al.*, 2012; Sun *et al.*, 2012; Piwowarczik; Holden, 2013), e as características do herbicida, como a solubilidade em água, pressão de vapor e coeficiente de sorção no solo (Gianelli *et al.*, 2011).

Tabela 15: Análise Química das Amostras Compostas do Argissolo e Latossolo.

Complexo Sortivo : Amostras Compostas – 1 Argissolo e 2 Latossolo																					
pH	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	S	Al <sup>+3</sup>	H <sup>+</sup>	T	V	m	P	C	N	C/N	M.O	AH	Humina	HF			
Água KCl									-----% -----	--- mg dm <sup>-3</sup> ---	---- g kg <sup>-1</sup> ---										
1	5,1	3,9	1,48	1,55	0,20	0,06	3,3	3,22	10,80	17,32		21	49	5	28,11	2,9	10	48,46	4,2	12,9	2,0
2	4,8	3,9	0,00	0,25	0,07	0,05	0,5	2,81	4,27	27,54		4	85	4	15,16	2,6	6	26,14	4,9	7,7	1,3

T (CTC-Capacidade de Troca Catiônica); V% (Saturação por Bases); m (Soma de Bases).

Tabela 16: Análise Física das Amostras Compostas – 1 Argissolo e 2 Latossolo.

	Areia <sup>(1)</sup>						Silte	Argila		Classe Textural	GF <sup>(2)</sup>	Relação Silte/Argila	Ds <sup>(3)</sup>	Dp <sup>(3)</sup>	Porosidade
	MG	G	M	F	MF	Total		Total	Água						
	.....g kg <sup>-1</sup> .....									%	.....g cm <sup>-3</sup> .....		...dm <sup>3</sup> dm <sup>3</sup> ...		
1	86	155	113	24	83	461	105	434	13	Argila	97	0,24	1,28	2,51	0,49
2	149	95	76	22	82	424	136	440	82	Argila	82	0,31	1,28	2,68	0,52

1: Engenho Triunfo; 2: Destilaria Macaíba; (1) Areia: MG - Muito Grossa; G - Grossa; M - Média; Fina; MF – Muito Fina; (2) GF - Grau de Flocculação; (3) Ds - Densidade do solo; Dp - Densidade da partícula.

**Tabela 17: Análise de DRX das Amostras Compostas.**

	Amostra	% Quartzo	% Caulinita	% Muscovita	% Ilita	%Feldspato- K	% Feldspato- Na	% Goetita	% Hematita	% Gibbsita	% Outros*
<b>Argissolo</b>											
<b>Composta</b>	Bruta	14,81	41,02	31,18	-	9,84	0,48	-	2,17	0,51	-
	Areia	59,89	0,01	0,00	-	39,13	0,33	-	0,64	0,00	-
	Silte	14,74	49,08	20,60	-	9,37	0,71	-	4,75	0,76	-
	Argila	0,00	47,34	4,44	-	19,79	1,14	-	2,65	24,65	-
<b>Latossolo</b>											
<b>Composta</b>	Bruta	32,54	22,51	38,44	1,94	0,45	0,13	0,01	3,58	0,30	0,11
	Areia	81,22	3,03	0,71	0,37	7,33	6,15	0,14	0,00	0,77	0,29
	Silte	20,39	34,33	15,19	2,89	14,8	2,65	3,68	0,52	2,40	3,14
	Argila	1,29	67,43	6,66	12,50	0,11	1,15	0,77	8,91	0,65	0,53

**Tabela 18: Teores dos elementos químicos presentes nas amostras compostas.**

<b>Argissolo</b>				
<b>Elementos</b>	<b>Composta 0-20 cm</b>	<b>Areia 0-20 cm</b>	<b>Areia Fina 0-20 cm</b>	<b>Silte 0-20 cm</b>
Si	54,684	36,234	79,468	38,234
Fe	21,7	32,1	4,0	32,7
Al	16,9	25,7	3,2	21,1
Ti	3,4	2,9	4,8	4,2
K	2,4	1,6	7,3	2,2
Ca	0,7	1,0		1,0
Mn	-	-	0,2	-
Ag	-	-	0,5	-
Zr	0,2	0,1	0,1	0,5
Cl	-	0,1	-	-
P	-	0,3	-	-
Cd	-	-	0,4	-
Rb	-	-	0,1	-
<b>Latossolo</b>				
<b>Elementos</b>	<b>Composta 0-20 cm</b>	<b>Areia 0-20 cm</b>	<b>Areia Fina 0-20 cm</b>	<b>Silte 0-20 cm</b>
Si	42,9	27,1	74,6	27,9
Fe	33,9	48,6	13,8	45,9
Al	18,1	19,5	4,0	21,6
Ti	3,7	3,5	5,9	4,1
K	0,9	0,6	1,3	-
Ca	0,2	0,2	-	-
Mn	-	-	0,2	-
Ag	0,3	-	-	-
Zr	0,2	-	0,1	0,5
Cl	-	-	0,1	-
P	-	0,2	-	-
V	-	0,3	-	-
Cu	-	0,1	-	-

## 5 CONCLUSÕES

Os solos estudados foram classificados de acordo com o Sistema Brasileiro até o 5º nível categórico como: Argissolo Vermelho Amarelo Distrófico úmbrico, textura argilosa, A proeminente, epi-e endoalítico e epi-endodistrófica, Tm e Latossolo Vermelho Distrófico típico, textura argilosa, B latossólico, epi-e endoalítico, epi-endodistrófica, Tmoa;

O Argissolo e Latossolo apresentam boas características físicas e baixa fertilidade que não oferecem impedimentos sérios para o uso agrícola;

Todos os parâmetros de MO apresentaram valores acima do comum para estes solos devido ao suporte de material orgânico presente na área de estudo, apresentando horizonte A proeminente reveladora de condição edáfica mais preservada condizente com o uso da área como reserva;

A mineralogia dos solos apresentou-se homogênea, sendo constituída por quartzo, concreções ferruginosas e argilosas com predominância dos minerais quartzo, caulinita, muscovita e presença de feldspatos potássico e sódico, além de outros argilominerais tais como muscovita, hematita e gibbsita, excetoando-se quanto a ilita e goethita presentes somente no Latossolo;

Os compostos orgânicos e inorgânicos naturalmente presentes nos solos apresentaram comportamento fotocatalítico na degradação do hexazinona;

O efeito sinérgico entre os argilominerais e o  $TiO_2$  no Latossolo conduziu ao menor percentual residual de hexazinona;

A competição entre a matéria orgânica e o  $TiO_2$  resultou em um maior percentual residual de hexazinona;

O efeito do catalisador  $TiO_2$  é mais pronunciado a 2% em ambos os solos.

## REFERÊNCIAS

ALBARRÁN, A.; CELIS, R.; HERMOSÍN, M. C.; LÓPEZ-PIÑEIRO, A.; ORTEGA-CALVO, J. J.; CORNEJO, J. Effects of solid-olive mill waste addition to soil on sorption, degradation and leaching of the herbicide simazine. **Soil Use and Management**, v. 19, n. 2, p. 150-156, 2003.

AGÊNCIA EXECUTIVA DE GESTÃO DAS ÁGUAS DO ESTADO DA PARAÍBA. **Plano Estadual de Recursos Hídricos da Paraíba-PERH-PB**, 2007.

ALBERS, A. P. F. *et al.* Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, v. 48, n. 305, p. 34-37, 2002.

ALLETTO, L.; BENOIT, P.; BERGHEAUD, V.; COQUET, Y. Temperature and water pressure head effects on the degradation of the diketonitrile metabolite of isoxaflutole in a loamy soil under two tillage systems. **Environmental Pollution**, v. 156, n. 3, p. 678-688, 2008.

AHANGAR, A. G.; SMERNIK, R. J.; KOOKANA, R. S.; CHITTLEBOROUGH, D. J. Separating the effects of organic matter–mineral interactions and organic matter chemistry on the sorption of diuron and phenanthrene. **Chemosphere**, v. 72, n. 6, p. 886-890, 2008.

ALONSO, D. G.; KOSKINEN, W. C.; OLIVEIRA JR., R. S.; CONSTANTIN, J.; MISLANKAR, S. Sorption-desorption of indaziflam in selected agricultural soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 24, p. 13096-13101, 2011.

ALVAREZ V., V. H. *et al.* Interpretação dos resultados das análises de solos. In: RIBEIRO, A. C. *et al.* (Ed.). **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5. Aproximação**. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, p. 25-32. 1999.

AMADOR-HERNANDEZ, J. *et al.* Determination of hexazinone in environmental samples by UV-vis spectrophotometry-partial least square regression. **Research Journal Chemical Science**, v. 1, n. 8, p. 36-41, 2011.

AMADOR-HERNANDEZ, J. *et al.* Simultaneous spectrophotometric determination of atrazine and dicamba in water by partial least squares regression. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 50, n. 2, p. 461-464, 2005.

ANDREU, V.; PICÓ, Y. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 10/11, p. 772-789, 2004.

ANJOS, L. H. C.; PEREIRA, M. G. Métodos de análise em função da classe de solo e do nível de levantamento. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 29., 2003, Ribeirão Preto. **Palestras...** Ribeirão Preto: UNESP/SBCS, 2003. CD-ROM.

AQUINO, R. F. Transporte de atrazina em parcelas de solo sob calagem e fosfagem e em uma área de cultivo de milho. 2008. 112p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo)-UFLA, Lavras, 2008.

ARTUR, A. G. *et al.* Variabilidade espacial dos atributos químicos do solo, associada ao microrrelevo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 2, p. 141-149, 2014.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2001. 622p.

BALSAN, R. Impactos decorrentes da modernização da agricultura brasileira. **Revista de Geografia Agrária**. v. 1, n. 2, p. 123-151, 2006.

BARBOSA, R. S.; NEVES, A. M.; ALVES, T. L. B.; A produção agrícola no município de Areia – PB. In: Encontro Nacional dos Geógrafos, XVI, 2010, Porto Alegre. **Crise, práxis e autonomia: espaços de resistência e de esperanças**. Porto Alegre: Associação dos Geógrafos Brasileiros, 2010.

BARCELÓ, D.; HENNION, M. C. **Trace determination of pesticides and their degradation products in water**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2003. p.18-40.

BARRETO, A. C. *et al.* Fracionamento químico e físico do carbono orgânico total em um solo de mata submetido a diferentes usos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. p. 1471-1478, 2008.

BARREIRO, J. C. Estudo do mecanismo de oxidação do herbicida atrazina na presença de minerais e substâncias húmicas em ambiente anaeróbio. 2005. P.165. Tese (Doutorado em Ciências)-Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2005.

BARROS, J. D. S. *et al.* Estoque de Carbono e Nitrogênio em sistemas de Manejo do Solo, nos Tabuleiros Costeiros Paraibanos. **Revista Caatinga**, v. 26, n. 1, p. 35-42, 2013.

BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. **Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas no solo**: Um procedimento simplificado de baixo custo. Rio de Janeiro: EMBRAPA SOLOS, 2009. 7p. (EMBRAPA SOLOS, Comunicado Técnico, 16).

BENITES, V. M. *et al.* Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. **Geoderma**, v. 127, n. 1/2, p. 104-113, 2005.

BERNARDES, A.A. *et al.* Materiais SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> para a degradação fotocatalítica de Diuron. **Quim. Nova**, v. 34, n. 8, p. 1343-1348, 2011.

BLAND, W; ROLLS, D. **Weathering: An introduction of the scientific principles.** Arnolds, London, Great Britain, 1998.

BOUCHARD, D. C.; LAVY, T. L. High performance liquid chromatographic determination of hexazinone residues in soil and water. **Journal of Chromatography**, v. 270, p. 396-401, 1983.

BRASIL. **Decreto nº 4.074**, de 04 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Brasília, 2002.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Escritório de Pesquisas e Experimentação. Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo. **I. Levantamento exploratório-reconhecimento de solos do estado da Paraíba. II. Interpretação para uso agrícola dos solos do estado da Paraíba.** Boletim Técnico, 15. Rio de Janeiro: SUDENE-DRN, 1972. 683p. Série Pedologia, 8.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Planejamento Agrícola. **Aptidão agrícola das terras da Paraíba.** Brasília: BINAGRI, 1978. 92p.

BRIGHENTI, I.; ALMEIDA, J. A.; HOFER, A. Mineralogia e gênese de Argissolos das Serras do Tabuleiro / Itajaí, Estado de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, n. 4, p.1057-1072, 2012.

BROUWER, W. W. M. *et al.* The behavior of pesticide in soil: dutch guidelines for laboratory studies and their evaluation. **Pesticide Outlook**, v. 5, n. 5, p. 23-28, 1994.

CABRERA, L.; COSTA, F. P.; PRIMEL, E. G. Estimativa de risco de contaminação das águas por agrotóxicos na região sul do estado do RS. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 1982-1986, 2008.

CACHO, C. *et al.* Clean-up of triazines in vegetable extracts by molecularly-imprinted solid-phase extraction using a propazine-imprinted polymer. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 376, p. 491-496, 2003.

CAMARGO, O. A. *et al.* **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas.** Campinas: INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS, 2009. 77p. (IAC, Boletim técnico, 106. ed. rev. e atual.).

CAMPOS, M. C. C. *et al.* Mineralogical characteristics of oxisols and ultisols in Southern Amazonas. **Revista Acadêmica Ciências Agrárias e Ambientais**, v. 9, n. 1, p. 11-18, 2011.

CANDAL, R. J.; BILMES, S. A.; BLESA, M. A. Semiconductores com actividad fotocatalítica. In: BLESA, M. A. (Ed.). **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea**, La Plata: Gráfica 12y50, 2001. p. 79-101.

CARNEIRO, M. A. C. *et al.* Atributos físicos, químicos e biológicos de solo de cerrado sob diferentes sistemas de uso e manejo. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, v. 33, p. 147-157, 2009.

CARVALHO, L. B. **Herbicidas**. Lages, SC: 2013. 62p.

CESSNA, A. J. Nonbiological degradation of triazine herbicides: photolysis and hydrolysis. In: LE BARON, H. M.; McFARLAND, J. B.; BURNSIDE, O. C. (Ed.). **The atrazine herbicides: 50 years revolutionizing agriculture**. 1. ed. Elsevier, 2007. 329-353p.

CHIOU, C. T. Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter. Reactions and movement of organic chemicals in soils. In: SYMPOSIUM OF THE SOIL SCIENCE SOCIETY OF AMERICA AND THE AMERICAN SOCIETY OF AGRONOMY, 1987, Atlanta. **Proceedings**. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p.1-29. (Special Publication, 22).

CHRISTOFFOLETI, P. J. *et al.* **Comportamento dos Herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana de açúcar**. 1. ed. Piracicaba: CP 2, 2008. 72p.

CHRISTOFFOLETI, P. J.; LÓPEZ-OVEJERO, R. F. **Dinâmica dos herbicidas aplicados ao solo na cultura da cana-de-açúcar**. São Paulo: 2005. 49p.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 3**, de 15/06/1993. Cria a Câmara Técnica Temporária para Assuntos de Mata Atlântica. Brasília, 1993.

CPRM. Ministério de Minas e energia. Serviço Geológico do Brasil. **Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea: Diagnóstico do município de Areia, Estado da Paraíba**. Recife: CPRM/PRODEEM, 2005. 21p.

CUNHA, T. J. F. *et al.* Impacto do manejo convencional sobre propriedades físicas e substâncias húmicas de solos sob Cerrado. **Ciência Rural**, v. 1, n. 1, p. 27-36, 2001.

DANTAS, L. Estratégias de valorização de produtos sucroalcooleiros artesanais no contexto do desenvolvimento local. In: Seminário Internacional Empreendedorismo, Pequenas e Médias Empresas e Desenvolvimento Local, II., 2004, Rio de Janeiro. **Anais ...** Rio de Janeiro: 02 a 04 de agosto de 2004.

DIAO, J.; XU, P.; WANG, P.; LU, Y.; LU, D.; ZHOU, Z. Environmental behavior of the chiral aryloxyphenoxypropionate herbicide diclofop-methyl and diclofop: enantiomerization and enantioselective degradation in soil. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 6, p. 2042-2047, 2010.

DORES, E. F. G. C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas: Vias de contaminação e dinâmica dos pesticidas no ambiente aquático. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. Curitiba, v.9, p. 1-18, 1999.

EL-NAHHAL, Y.; UNDABEYTIA, T.; POLUBESOVA, T.; MISHAEL, Y. G.; NIR, S.; RUBIN, B. Organo-clay formulations of pesticides: reduced leaching and photodegradation. **Applied Clay Science**, v. 18, n. 5, p. 309-326, 2001.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA Solos, 1997. 212p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. Rio de Janeiro: EMBRAPA Solos, 2011, 230p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3. ed. rev. amp. Brasília: Embrapa Solos, 2013.

EMBRAPA. **Levantamento detalhado de solos em uma área de reassentamento de colonos na Bacia do Jatobá – PE**. Rio de Janeiro: EMBRAPA Solos, 2006 (EMBRAPA Solos, Comunicado Técnico, 41).

ESTEVE, V. *et al.* Quantitative phase analysis of mixtures of three components using Rietveld and Rius standardless methods: Comparative results. **Crystal Research & Technology**, v. 35, n. 10, p. 1183-1192, 2000.

FARIA, L. J. S. **Avaliação de diferentes sorventes na extração em fase sólida de agrotóxicos em água. Desenvolvimento e validação de metodologia**. 2004. 79f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)-UNICAMP, Campinas, 2004.

FARIAS, D. R. *et al.* Fósforo em solos representativos do estado da Paraíba: Isotermas de adsorção e medidas do fator capacidade de fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 3, p. 623-632, 2009.

FERRACINI, V. L. *et al.* Método para a determinação de hexazinone e tebutiuron em água. **Química Nova**, v. 28, n.3, p. 380-382, 2005.

FERREIRA, M. M. Caracterização Física do Solo. In: VAN LIER, Q. J. (Ed.). **Física do Solo**, Viçosa, MG: SBCS, 2010. p.1-27.

FERREIRA, *et al.* Óxidos de ferro das frações areia e silte de um nitossolo desenvolvido de basalto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 3, p. 405-413, 2003.

FERRI, M. V. W.; RIZZARDI, M. A. Destino dos herbicidas no ambiente. In: VIDAL, R. A.; MEROTTO JUNIOR, A. (Ed.). **Herbicidologia**. Porto Alegre: Evangraf, 2001. 152p.

FONTES, M. P. F. **Mineralogia do solo**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2006. p.135.

FUENTES-LLANILLO, R.; GUIMARÃES, M. F.; TAVARES FILHO, J. Morfologia e propriedades físicas de solo segundo sistemas de manejo em culturas anuais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, v. 17, n. 5, p. 524–530, 2013.

GARBELLINI, G. S. *et al.* Metodologias eletroanalíticas para a determinação de herbicidas triazínicos por voltametria de onda quadrada e técnicas de deconvolução. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2025-2034, 2007.

GIANELLI, V.; BEDMAR, F.; Y MONTERUBBIANESI, M. G. Persistence of imazapyr herbicide in the soil and its phytotoxic effect on winter and summer crops. **Revista de Investigaciones Agropecuarias**, v. 37, n. 1, p. 18-25, 2011.

GOEL, A.; McCONNEL, L. L.; TORRENTS, A. Wet deposition of current pesticides at a rural location on the Delmarva Peninsula: Impact of rainfall patterns and agricultural activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 7915-7924, 2005.

GONÇALVES, D. *et al.* Mineralogia de um Latossolo Vermelho distrófico submetido a diferentes manejos por 24 anos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. spe, p. 2647-2652, 2008.

GONG, A. *et al.* Dynamic and mechanism of ultraviolet photolysis of atrazine on soil surface. **Pest Management Science**, v. 57, p. 380-385, 2001.

GUNASEKARA, A.; TROIANO, J.; GOH, K. S.; TJEERDEMA, R. S. Chemistry and fate of simazine. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 189, p. 1-23, 2007.

GREGO, C. R.; COELHO, R. M.; VIEIRA, S. R. Critérios morfológicos e taxonômicos de latossolo e nitossolo validados por propriedades físicas mensuráveis analisadas em parte pela geostatística. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 337-350, 2011.

GUARESCHI, R. F.; PEREIRA, M. G.; PERIN, A. Frações da matéria orgânica em áreas de Latossolo sob diferentes sistemas de manejo no Cerrado do estado de Goiás. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 34, n. 6, p 2615-2628, 2013.

GUEDES, E. M. S. *et al.* Impacts of different management systems on the physical quality of an amazonian oxisol. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, p. 1269-1277, 2012.

GUERRA, J. G. M. *et al.* Macromoléculas e substâncias húmicas. In. SANTOS, G. A. *et al.* (Eds). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**, 2. ed., Porto Alegre: Metrópole, 2008.

HAYNES, R. J.; MOKOLOBATE, M. S. Amelioration of Al toxicity and P deficiency in acid soils by additions of organic residues: a critical review of the phenomenon and the mechanisms involved. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 59, p. 47-63, 2001.

HENDRICKS, S. B.; FRY, W. H. The results of X-ray and microscopical examinations of soil colloids. **Soil Science**, v. 29, p. 457-480, 1930.

HENRIQUES, T. M. **Caracterização e mapeamento de solos em brejo de altitude na propriedade Jardim, área experimental do CCA/UFPB, em Areia-PB** 2012. 116f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) Universidade Federal da Paraíba, Areia, 2012.

HICKMANN, C.; COSTA, L. M.. Estoque de carbono no solo e agregados em Argissolo sob diferentes manejos de longa duração. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 10, p. 1055–1061, 2012.

HIGARASHI, M. M.; JARDIM, W. F. Remediation of pesticide contaminated soil using TiO<sub>2</sub> mediated by solar light. **Catalysis Today**, v. 76, p. 201–207, 2002.

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

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Estatística da Produção Agrícola**. 2013, 32p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Levantamento sistemático da Produção Agrícola**. Rio de Janeiro, v. 27, n. 4, 85 p. 2014.

- JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**: advanced course. 3. ed. Madison, 2005. 934p.
- JACOMINE, P. K. T. A nova classificação brasileira de solos. **Anais da Academia Pernambucana de Ciência Agronômica**, v. 5/6, p.161-179, 2008-2009.
- JAKELAITIS, A. *et al.* Qualidade da camada superficial de solo sob mata, pastagens e áreas cultivadas. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 38, n. 2, p. 118-127, 2008.
- JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J. A.; QUEIROZ, S. C. N. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global – um enfoque às maçãs. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 996-1012, 2009.
- JONES, M. P. **Applied mineralogy**: a quantitative approach. London: Graham and Trotman, 1987. 259p.
- JONES, D. L.; EDWARDS-JONES, G.; MURPHY, D. V. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n. 4, p. 804-813, 2011.
- KÄMPF, N. O ferro no solo. In: REUNIÃO SOBRE FERRO EM SOLOS INUNDADOS, 1., 1988, Goiânia. **Anais**. Goiânia: EMBRAPA – CNPAF, 1988. p.35-71.
- KÄMPF, N.; CURI, N. Formação e evolução do solo (Pedogênese). In: KER, J.C. *et al.* **Pedologia**: Fundamentos, Viçosa: SBCS, 2012. p. 207-302.
- KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogenéticos e geoquímicos. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; SCHAEFER, C. E. (Ed.). **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. 1, 2000. p.107-138.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Relações entre óxidos de ferro e a cor em solos caulíníticos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 7, p. 27-31, 1983.
- KARICKHOFF, S. W. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants. **Chemosphere**, v. 10, n. 8, p. 833-846, 1981.
- KASOZI, G. N.; NKEDI-KIZZA, P.; ZIMMERMAN, A. R. Sorption of atrazine and ametryn by carbonatic and non-carbonatic soils of varied origin. **Environmental Pollution**, v. 169, p. 12-19, 2012.

KELLEY, W. P.; DORE, W. H.; BROWN, S. M. The nature of the base exchange material of bentonite, soils and zeolites, as revealed by chemical investigations and X-ray analysis. **Soil Science**, v. 31, p. 25-55, 1931.

KIEHL, E. J. **Manual de edafologia**: relações solo-planta. São Paulo, Ceres, 1979. 272p.

KLEIN, C.; HURLBUT JÚNIOR, C. **Manual of mineralogy**. New York: John Wiley & Sons, 1999. 681p.

KLEINSCHMITT, A. R. B. **Transporte e retenção de triazinas em compartimentos ambientais terrestres e aquáticos em áreas de milho no sistema de plantio direto**. 2007, 136f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

KODEŠOVÁ, R. *et al.* Pesticide adsorption in relation to soil and soil type distribution in regional scale. **Journal of Hazardous Materials**. v. 186, p. 540-550, 2011.

KONSTANTINOU, I. K.; HELA, D. G.; ALBANIS, T. A. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. **Environmental Pollution**, v. 141, n. 3, p. 555-570, 2006.

KOSKINEN, W. C.; HARPER, S. S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H.H. **Pesticides in the soil environment**: Processes, impacts and modelling. Madison: Soil Science Society of America, 1990.

KUBILIUS, D. T.; BUSHWAY, R. J. Determination of hexazinone and its metabolites in groundwater by capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 793, p. 349-355, 1998.

LE BARON, H. M.; McFARLAND, J. B.; BURNSIDE, O. C. The atrazine herbicides: A milestone in development of weed control technology. In: LE BARON, H. M.; McFARLAND, J. B.; BURNSIDE, O. C. (Ed.). **The atrazine herbicides: 50 years revolutionizing agriculture**. Elsevier, 2008. p. 1-13. Disponível em: <<http://zip.net/bvn19B>>. Acesso em 20/04/2014.

LEPSCH, I. F. **Formação e conservação dos solos**. 2. ed. São Paulo, 2002. 130 p.

LEPSCH, I. F.; BUOL, S. W.; DANIELS, R. B. Soil-landscape relationships in an area of the Occidental Plateau of São Paulo, Brazil: I. Geomorphic surface and soil mapping units. **Soil Science Society of America Journal**, v. 41, p. 104-109, 1977.

LI, H.; SHENG, G.; TEPPEN, B. J.; JOHNSTON, C. T.; BOYD, S. A. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. **Soil Science Society of America Journal**, v. 67, n. 1, p. 122-131, 2003.

LIMA, A. C. R. *et al.* A functional evaluation of three indicator sets for assessing soil quality. **Applied Soil Ecology**, v. 64, p. 194–200, 2013.

LOSS, A. *et al.* Quantificação do carbono das substâncias húmicas em diferentes sistemas de uso do solo e épocas de avaliação. **Bragantia**, v. 69, p. 913-922, 2010.

LUNARDI NETO, A.; ALMEIDA, J. A. Mineralogia das frações silte e argila em Argissolos com horizontes subuperficiais escurecidos em Santa Catarina. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 12, n. 3, p. 282-293, 2013.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**, São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 2006, 638p.

MAGALHÃES, C. A. S. *et al.* Sorção e lixiviação de tiametoxam em solos tratados com lodo de esgoto e cultivados com cafeeiro. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p.871-875, 2012.

MAROUELLI, W. A. *et al.* Eficiência de uso da água e produção de repolho sobre diferentes quantidades de palhada em plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 45, n. 4, p. 369-375, 2010.

MARTIN, S.; KOOKANA, R. S.; VAN ZWIETEN, L.; KRULL, E. Marked changes in herbicide sorption-desorption upon ageing of biochars in soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 231/232, p. 70-78, 2012.

MARTINS, A. S. *et al.* Simultaneous degradation of hexazinone and diuron herbicides by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and toxicity assessment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 11, p. 2000-2006, 2014.

MARTINI, G.; DURIGAN, J. C. Influência do teor de água na superfície do solo sobre a eficácia e seletividade do flazasulfuron, na cultura de cana-de-açúcar. **Planta Daninha**, v. 22, n. 2, p. 259-267, 2004 .

MATA, J. F. *et al.* Análise mineralógica, granulométrica e química, em solos de ecótonos do sudoeste do Tocantins. **Revista Brasileira de Tecnologia Aplicada nas Ciências Agrárias**, v. 4, n. 2, p. 152–175, 2011.

MEDEIROS, J. S. **Formas de potássio para as plantas de milho com solos do Estado da Paraíba com graus de intemperismo diferentes**. 2007. 50f. Dissertação (Mestrado em

Manejo de Solo e Água)-Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba, Areia. 2007.

MEI, M. *et al.* Photocatalytic degradation of hexazinone and its determination in water via UPLC-MS/MS. **Journal of Hazardous Materials**, v. 221-222, p. 100-108, 2012.

MEI, M.; DU, Z-X.; CEN, Y. Quenchers-ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for determination of five currently used herbicides. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**. v. 39, n. 11, p. 1659-1664, 2011.

MELO, V. F.; SCHAEFER, C. E. G .R. Matéria orgânica em solos desenvolvidos de rochas máficas no nordeste de Roraima. **Acta Amazônica**, v. 39, p. 53-60, 2009.

MENDES, K. F. Sorção, lixiviação e efeito residual do oxadiazon no solo. 2013. 84. Dissertação (Mestrado Agronomia – Produção Vegetal)-UFV, Minas Gerais, 2013.

MENDONÇA, E. S.; MATOS, E. S. **Matéria orgânica do solo: métodos de análises**. Viçosa: UFV, 2005. 107p.

MIELNICZUK, J. Matéria orgânica e a sustentabilidade dos sistemas agrícolas. In: SANTOS, G. A. *et al.* (Ed.) **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2. ed. Porto Alegre, Metrópole, 2008. p.1-5.

MONTANARI, R. *et al.* Variabilidade espacial de atributos químicos em Latossolo e Argissolos. **Ciência Rural**, v. 38, p. 1266-1272, 2008.

MONTEIRO, A. L. **Caracterização mineralógica de solos representativos do estado da Paraíba**. 2010. 116f. Dissertação ( Mestrado em Manejo de Solo e Água)-CCA, Universidade Federal da Paraíba, Areia. 2010.

MORAES, S. L.; REZENDE, M. O. O. **Comportamento sortivo dos herbicidas s-triazinas em solo e em ácidos húmicos**. **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 8, p. 157-170, 1998.

MORI, P. *et al.* Development of a fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociências, Sao Paulo University. **Revista Brasileira de Geociência**, v. 29, p. 441-446, 1999.

MOTA, J. C. A. *et al.* Algumas propriedades físicas e hídricas de três solos na Chapada do Apodi, RN, cultivados com melão. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 49-58, 2008.

NASCIMENTO, P. C. *et al.* Teores e características da matéria orgânica de solos hidromórficos do Espírito Santo. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, v. 34, p. 399-348, 2010.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A. Fotocatálise heterogênea e a sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; KOSKINEN, W. C.; FERREIRA, F. A. Sorption and leaching potential of herbicides on brazilian soils. **Weed Research**, v. 41, p. 97-110, 2001.

OLIVEIRA JÚNIOR, R. S.; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. (Ed.). **Química e Mineralogia do Solo**, v. 2. Aplicações. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 187-248, 2009.

OLIVEIRA, F. H. T. *et al.* Banco de solos representativos do Estado da Paraíba. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE MANEJO E CONSERVAÇÃO DO SOLO E DA ÁGUA, 16., 2006, Aracaju. **Anais...** Aracaju: SBCS, 2006. CD-ROM.

OLIVEIRA, J. B. **Pedologia aplicada**. 2. ed. Piracicaba: FEALQ, 2005, 574p.

OLIVEIRA, M. F. *et al.* Sorção do herbicida imazaquin em Latossolo sob plantio direto e convencional. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 39, n. 8, p. 787-793, 2004.

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

OLIVEIRA, V. S. Sorção do inseticida tiametoxam em solos sob efeito de fosfato e vinhaça. 2007. P. 59. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo)-UFLA, Lavras, 2007.

OTIENO, P. O. *et al.* Impacts of climate-induced changes on the distribution of pesticides residues in water and sediment of Lake Naivasha, Kenya. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, p. 2723-2733, 2013.

OTURAN, N. *et al.* Degradation of pesticides in aqueous medium by electro-Fenton and related methods. **Journal of Environmental Engineering and Management**, v. 19, n. 5, p. 235-255, 2009.

PACÁKOVÁ, V.; JISKRA, J.; High-performance separations in the determination of triazine herbicides and their residues. **Journal of Chromatography A**, v. 754, p. 17-31, 1996.

PARAÍBA, L. C.; LUIZ, A. J. B.; PÉREZ, D. V. **Estimativa da superfície específica de solos e do coeficiente de sorção de agrotóxicos**. Jaguariúna: EMBRAPA MEIO AMBIENTE, 2005. (EMBRAPA MEIO AMBIENTE, Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 29).

PEDRON, F. A.; ZAGO, A.; DALMOLIN, R. S. D. Análise pedológica e caracterização paisagística do jardim botânico da Universidade Federal de Santa Maria através do sistema de informações geográficas. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 10, p. 219-225, 2004.

PING, C. L. *et al.* Characterization of soil organic matter. In: LAL, R. *et al.* **Assessment methods for soil carbon**. Boca Raton, Lewis Publishers, 2001, p. 271-283.

PIWOWARCZYK, A. A.; HOLDEN, N. M. Phenoxyalkanoic acid herbicide sorption and the effect of co-application in a Haplic Cambisol with contrasting management. **Chemosphere**, v. 90, n. 2, p. 535-541, 2013.

PORTUGAL, A. F.; COSTA, O. D. V.; COSTA, L. M. Propriedades físicas e químicas do solo em áreas com sistemas produtivos e mata na região da zona da mata mineira. **Revista Brasileira Ciência Solo**, v. 34, p. 575-585, 2010.

PRADO, B. *et al.* Transport, sorption, and degradation of atrazine in two clay soils from Mexico: Andosol and Vertisol. **Geoderma**, v. 232-234, p. 628-639, 2014.

PRIMO, D. C.; MENEZES, R. S. C.; SILVA, T. O. Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudo no Nordeste Brasileiro. **Revista Scientia Plena**. v. 7, n. 5, p. 059901-1, 2011.

QUEIROZ FILHO, A. A.; AMORIM NETO, A. A. **Titânio**. Disponível em: <[https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=9591](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=9591)>. Acesso em: 11 novembro 2012.

QUEIROZ, S. C. N. *et al.* Comportamento do herbicida hexazinona em área de recarga do Aquífero Guarani cultivada com cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 378-391, 2009.

QUEIROZ, S. C. N. *et al.* **Monitoramento do herbicida hexazinone em água subterrânea na microbacia do Córrego Espreado, região de Ribeirão Preto/SP**. Jaguariúna: EMBRAPA MEIO AMBIENTE, 2005. 3p. (EMBRAPA MEIO AMBIENTE, Comunicado Técnico, 30).

QUEIROZ, S.C.N. *et al.* **Método para determinação de hexazinona e diuron em solo**. Jaguariúna: EMBRAPA MEIO AMBIENTE, 2007. 14p. (EMBRAPA MEIO AMBIENTE, Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 47).

REGITANO, J. B.; KOSKINEN, W. C.; SADOWSKY, M. J. Influence of soil aging on sorption and bioavailability of simazine. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 4, p. 1373-1379, 2006.

RESENDE, M. *et al.* **Pedologia**: base para distinção de ambientes. 4. ed. Viçosa: NEPUT, 2002, 338p.

RESENDE, M. **Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the Central Plateau of Brazil**. 1976. 237f. Tese (PhD)-Purdue University, West Lafayette. 1976.

RIBEIRO, M. R.; OLIVEIRA, L. B.; ARAÚJO FILHO, J. C. Caracterização morfológica do solo. In: KER, J. C.; SCHAEFER, C. E. G. R.; VIDAL-TORRADO, P., (Ed.). **Pedologia**: fundamentos. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2012. cap. 3, p. 47-80.

ROCHA, J. C.; XAVIER, L. L. **Materiais de Construção Civil** (apostila). 2000. SALTON, J. C.; HERNANI, L. C. Adoção. In: SALTON, J. C.; HERNANI, L. C.; FONTE, C. Z. Sistema de plantio direto. Brasília, **Embrapa Agropecuária Oeste**, p. 21-35. 1998.

RODRIGUES, L. P. M.; MARIANO NETO, B.; FREIRE, C. S. **Do doce da rapadura aos novos desenhos do brejo paraibano**. In XIX Encontro Nacional de Geografia Agrária, São Paulo, 2009, p. 1-20.

ROSSI, C. Q. *et al.* Frações orgânicas e índice de manejo de carbono do solo em Latossolo Vermelho sob plantio de soja no cerrado goiano. **Revista Brasileira Ciências Agrárias**, v. 7, n. 2, p. 233-241, 2012.

SAMPAIO, E. **Mineralogia do solo**. Évora: Universidade de Évora, 2006. Disponível em <<http://home.dgeo.uevora.pt/~ems/files/Anexo%20B-03.pdf>>. Acesso em 27 out. 2014.

SANTANA, G. S. *et al.* Substâncias húmicas e suas interações com Fe e Al em Latossolo subtropical sob diferentes sistemas de manejo de pastagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 461-472, 2011.

SANTOS, A. C. dos; SALCEDO, I. H.; CANDEIAS, A. L. B. Variabilidade espacial da fertilidade do solo sob vegetação nativa e uso agropecuário: estudo de caso na microbacia Vaca Brava – PB. **Revista Brasileira de Cartografia**, v. 62, n.02, p. 119-124, 2010.

SANTOS, J. C. B. dos *et al.* Caracterização de Neossolos Regolíticos da Região Semiárida do Estado de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, p. 683-695, 2012.

SANTOS, M. L. M. *et al.* Solos e ocupação das terras na Amazônia Brasileira. In: MOREIRA, F. M. S. SIQUEIRA, J. O.; BRUSSAARDE, L. (Ed). **Biodiversidade do Solo em ecossistemas brasileiros**, Lavras: UFLA, 2007, p. 34-57.

SANTOS, R. D. *et al.* **Manual de descrição e coleta de solos no campo**. 6. ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência de Solos, 2013, 100p.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental organic chemistry**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 2003. 1313 p.

SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. **Soil Science Society of America**, v. 139, p. 344-350, 1985.

SÉGALEN, P. Contribution à la connaissance de la couleur des sols sesquioxides de la zone intertropicale: sols jaunes et sols rouges. **Cahiers ORSTOM: Série Pédologie**, v. 2, p. 113-236, 1969.

SILVA FILHO, R. B. **Estudo de caracterização de rotas sintéticas de dióxido de titânio**. 2007. 92f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica)–Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica,. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SILVA, A. A.; VIVIAN, R.; OLIVEIRA JÚNIOR, R. S. Herbicidas: comportamento no solo. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. (Ed.). **Tópicos em manejo de plantas daninhas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007. p. 189-248.

SILVA, A. K. T. *et al.* Mineralogia e geoquímica de perfis de solo com Terra Preta Arqueológica de Bom Jesus do Tocantins, sudeste da Amazônia. **Revista Acta Amazonica**, v. 42, n. 4, p. 477 – 490, 2012.

SILVA, C. F. *et al.* Alterações químicas e físicas em áreas de agricultura no entorno do parque Estadual da Serra do Mar, Ubatuba-SP. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 46, p. 9-28, 2006.

SILVA, C. M. M. de S.; FAY, E. F. **Agrotóxico e Ambiente**. Brasília: EMBRAPA MEIO AMBIENTE, 2004. 400p. (EMBRAPA MEIO AMBIENTE, Informação Tecnológica).

SILVA, W. L.; LANSARIN, M. A. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO<sub>2</sub> dopados com metais. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 382-386, 2013.

SILVA, J. F. *et al.* Herbicidas: absorção, translocação, metabolismo, formulação e misturas. In: SILVA, A. A.; SILVA, J. F. **Tópicos em manejo integrado de plantas daninhas**. 2011. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAflcUAI/herbicidas-absorcao-translocacao-metabolismo-formulacao-misturas>>. Acesso em: 14/06/2014.

SUN, K.; GAO, B.; RO, K. S.; NOVAK, J. M.; WANG, Z.; HERBERT, S.; XING, B. Assessment of herbicide sorption by biochars and organic matter associated with soil and sediment. **Environmental Pollution**, v. 163, n. 7, p. 167-173, 2012.

SPADOTTO, C. A. *et al.* **Fundamentos e aplicações da modelagem ambiental de agrotóxicos**. Campinas: EMBRAPA MONITORAMENTO POR SATÉLITE, 2010.

SPADOTTO, C. A.; FILIZOLA, H.; GOMES, M. A. F. Avaliação do potencial do potencial de lixiviação de pesticidas em latossolo da região de Guaíra, SP. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e meio ambiente**. Curitiba, v. 11, p.127-136, 2001.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**: Genesis, composition, reactions. New York: John Wiley & Sons, 1982. 443p.

SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D. L. *et al.* (Ed). **Methods of soil analysis**: Chemical methods. v. 3. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. p.1011-1020.

TERRY, R.D.; CHILINGAR, G.V. Comparison charts for visual estimation of percentage composition. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 25, p. 229-234, 1955.

THENG, B. K. G.; TATE, K. R.; SOLLENS, P. Constituents of organic matter in temperate and tropical soils. In: COLEMAN, D.; OADES, J. M.; UEHARA, G. (Ed.). **Dynamic of soil organic matter in tropical ecosystems**. Honolulu, University of Hawaii, 1989. p.5-19.

TIMÓTEO, D. M. O.; POLIVANOV, H.; BERTOLINO, L. C. Caracterização mineralógica e tecnológica de um depósito Argiloso na Região de Cubati (PB). **Geociências**, v. 33, n. 3, p.516-534, 2014.

TOMÉ JÚNIOR, J. B. **Manual para interpretação de análise de solo**. Guaíba: Agropecuária, 1997. 247p.

USDA. Forest Service. Herbicides. In. **Pesticide background statements**. Washington DC, v. 1, 1984. p. 8-32.

URZEDO, A. P. F. M. **Sorção e degradação do inseticida tiametoxam em amostras de solos da região de Lavras-MG**. 2004. 50p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica)-Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2004.

VALLADARES, G. S. *et al.* Caracterização de solos brasileiros com elevados teores de material orgânico. **Magistra**, v. 20, n. 1, p. 95-104, 2008.

VAZ JÚNIOR, S. **Análise Química Instrumental e sua aplicação em controle de qualidade de biocombustíveis**. Brasília: EMBRAPA Agroenergia, 2010. 16 p. (EMBRAPA Agroenergia, Circular Técnica, 03.).

VERGUTZ, L. *et al.* Mudanças na matéria orgânica do solo causadas pelo tempo de adoção de um sistema agrossilvopastoril com eucalipto. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, v. 34, p. 43-57, 2010.

VEZZANI, F. M.; MIELNICZUK, J. Uma revisão sobre qualidade do solo. **Revista Brasileira Ciência Solo**, v. 33, p. 743-755, 2009.

VRYZAS, Z.; PAPADAKIS, E. N.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E. Leaching of Br<sup>-</sup>, metolachlor, alachlor, atrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine in clayey vadoze zone: A field scale experiment in north-east Greece. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1979-1989, 2012.

WANG, H. *et al.* Anaerobic biodegradation of hexazinone in four sediments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 806-811, 2009.

WANG, H. *et al.* Modification to degradation of hexazinone in forest soils amended with sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v.199-200, p. 96-104, 2012.

WANG, X.; WANG, C.; TAN, C. Degradation and metabolism of hexazinone by two isolated bacterial strains from soil. **Chemosphere**, v. 61, p. 1468-147, 2005.

WASTOWSKI, A. D. *et al.* Caracterização dos níveis de elementos químicos em solo submetido a diferentes sistemas de uso e manejo utilizando espectrometria de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF). **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1449-1452, 2010.

WHITTIG, L. D.; ALLARDICE, W. R. X-ray diffraction techniques for mineral identification and mineralogical composition. In: BLACK, C. A.(Ed.). **Methods of soil analysis**. 4. ed. Madison: American Society of Agronomy, 1976. p. 671-698.

XAVIER, F. A. S. *et al.* Effect of cover plants on soil C and N dynamics in different soil management systems in dwarf cashew culture. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 165, p. 173–183, 2013.

YAMADA, Y.; ABDALLA, S. R. S. **A importância do potássio na produtividade e qualidade das colheitas e na sanidade das culturas é debatida em simpósio.** Informações Agronômicas, Piracicaba, 2004, 14p.

YAO, R. *et al.* Determining minimum data set for soil quality assessment of typical salt-affected farmland in the coastal reclamation area. **Soil & Tillage Research**, v. 128, p. 137-148, 2013.

ZANÃO JÚNIOR, L. A. *et al.* Variabilidade espacial dos teores de macronutrientes em Latossolos sob sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 389-400, 2010.

ZHANG, L. *et al.* Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO<sub>2</sub> under UV light. **Journal of Hazardous Materials**. v. 158, p. 478-484, 2008.

ZHU, Y.; Li, Q. X. Movement of bromacil and hexazinone in soils of Hawaiian pineapple fields. **Chemosphere**, v. 49, p. 669-674, 2002.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 21, n. 3, 1998.

## APÊNDICE

### Apêndice A: Identificação das Amostras para análises de DRX e FRX.

<b>Amostras encaminhadas para o Laboratório do Instituto Nacional do Semi Árido da Paraíba (INSA) em Campina Grande-PB para a análises de DRX e Laboratório de Raios-X, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará (DF/UFC) em Fortaleza-CE, para as análise por DRX e FRX.</b>		
<b>P1: Perfil do Engenho Triunfo</b>		
Amostras para DRX	Frações	Amostras para FRX
Amostra Composta	Bruta da composta e frações Silte, argila e areia fina	Bruta da composta e Frações silte, argila e areia fina
Horiz. A	Silte, argila e areia fina	Amostra bruta do horizonte
Horiz. AB	Silte, argila e areia fina	Amostra bruta do horizonte
Horiz. BA	argila e areia fina	Amostra bruta do horizonte
Horiz. B	Silte, argila e areia fina	Amostra bruta do horizonte
Horiz. O	Silte, argila e areia fina	Amostra bruta do horizonte
<b>P2: Perfil Destilaria Macaíba</b>		
Amostra Composta	Bruta; Silte, argila e areia fina	Frações silte, argila e areia fina
10999 Horiz. A	Silte, argila e areia fina	Amostra bruta do horizonte
11000 Horiz. BA	Silte, argila e areia fina	Amostra bruta do horizonte
11001 Horiz. B	Silte, argila e areia fina	Amostra bruta do horizonte

## Apêndice B: Difratoograma de Raios-X

