

# COMPORTAMENTO SORTIVO DOS HERBICIDAS S-TRIAZINAS EM SOLO E EM ÁCIDOS HÚMICOS

SOLANGE L. MORAES \*  
MARIA OLÍMPIA DE O. REZENDE \*\*

Os fenômenos de adsorção e dessorção dos herbicidas Simazina e Propazina em amostras de solo e de ácido húmico foram estudados. Utilizou-se a técnica da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), com detector ultravioleta para a determinação dos herbicidas. Os dados da adsorção e dessorção foram ajustados para a equação de Freundlich com o objetivo de analisar o comportamento sortivo de Simazina e Propazina no solo e no ácido húmico. O estudo da adsorção-dessorção no solo e no ácido húmico evidenciou que o ácido húmico constitui-se em importante fator na retenção dos herbicidas s-triazinas.

## 1 INTRODUÇÃO

A agricultura moderna depende enormemente da utilização de pesticidas, não havendo dúvidas que o uso destes compostos tem aumentando a qualidade e quantidade dos produtos agrícolas. Apesar dos inegáveis benefícios proporcionados à agricultura, o uso de pesticidas acarreta impacto negativo ao ambiente. Grande parte destes compostos entra em contato com o solo, seja por aplicação direta, por processos de derivação, durante a aplicação sobre as plantas ou após a sua morte. Desta forma, muitos estudos têm sido feitos com o objetivo de compreender os fenômenos que ocorrem com os pesticidas no ambiente.

Os processos que influenciam o comportamento de determinado pesticida no solo dizem respeito à composição e à degradação deste pesticida por partículas de solo. Por outro lado, a adsorção pode variar enormemente em função das diferentes propriedades físicas e químicas do solo e também pela estrutura molecular do composto. Assim, fenômenos

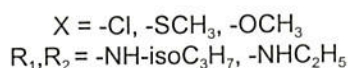
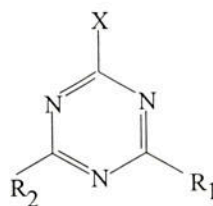
\* Aluna de Mestrado, Instituto de Química (IQSC), Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP.

\*\* Professora doutora, IQSC, USP, São Carlos, SP.

de adsorção tornam-se processos importantes para se compreender o comportamento de pesticidas, e, em particular, de herbicidas em solo. Estes processos permitem ainda avaliar os impactos causados por pesticidas no solo (1).

Derivados de s-triazina têm sido utilizados na agricultura como herbicidas seletivos, podendo gerar resíduos no solo. As propriedades das s-triazinas (Figura 1) foram descobertas em 1952, por um grupo de pesquisadores da J.R.Geigy LTD (Basileia/Suíça). As primeiras aplicações em solo foram feitas em 1954, quando se observou sua ação sobre o crescimento de plantas. A ação seletiva de tais compostos e suas propriedades herbicidas únicas foram citadas pela primeira vez em 1955 (2).

FIGURA 1- ESTRUTURA GERAL DAS S-TRIAZINAS



Nos últimos anos as s-triazinas tornaram-se um dos mais importantes grupos de herbicidas, sendo utilizadas em culturas de grande expressão econômica, tais como cana-de-açúcar, milho e sorgo (3). As s-triazinas são compostos polares, fracamente básicos e a sua estabilidade é explicada pela configuração eletrônica de seu anel heterocíclico. Os valores de pKa estão entre 10 e 12 dependendo da natureza do substituinte.

A Simazina (2-cloro-4,6-bis(etilamino)-s-triazina) e a Propazina (2-cloro-4,6-bis(isopropilamino)-s-triazina) são utilizadas no controle pré-emergente de ervas daninhas (4).

A biodisponibilidade das s-triazinas em solo é governada essencialmente pelo equilíbrio dinâmico existente entre a solubilidade na fase aquosa e a capacidade adsortiva destes compostos no sistema coloidal do solo. Vários são os fatores que direcionam a eficácia e reatividade destes compostos, entretanto, muito pouco se conhece sobre as interações e modificações decorrentes destes processos. Acredita-se

que tais processos sejam governados por solvatação, adsorção e degradação no solo, agindo sobre a seletividade específica do herbicida (4). A compreensão do comportamento químico destes fenômenos aumenta a possibilidade de previsão e controle dos impactos ambientais causados pelo largo uso destes herbicidas (5, 6).

A bioatividade, movimento e persistência de herbicidas em solos dependem em grande parte da interação da molécula herbicida com complexos de adsorção do solo. A adsorção reduz a concentração destes compostos na fração solubilizada de solo, removendo parte de seu campo potente de ação. O resultado é observado pelo decréscimo da disponibilidade biológica, pela aceleração da velocidade de degradação química ou biológica ou, simplesmente, pelo retardamento do movimento de lixiviação (5, 6). Os efeitos observados estão relacionados com a natureza da molécula do adsorbato e a superfície do adsorvente, com o ambiente químico do solo e influência dos microrganismos.

Os fatores comportamentais são governados por três principais parâmetros: estruturas e propriedades químicas, físicas e biológicas do solo, e condições ambientais. Os resultantes destes processos são indicativos da degradação do composto e de sua adsorção pelas substâncias húmicas do solo, determinando o seu comportamento (7).

A matéria orgânica do solo (MO) é constituída por compostos orgânicos de alto peso molecular, como polissacarídios e proteínas, substâncias mais simples como açúcares, aminoácidos e outras moléculas pequenas, além de substâncias húmicas. A maior parte da MO contém compostos orgânicos sintetizados por organismos vivos. Costuma-se dizer que a MO consiste em substâncias húmicas e não húmicas (8, 9, 10).

As substâncias húmicas são constituídas pela mistura heterogênea de compostos, em que cada fração (ácido húmico, ácido fúlvico e humina) deve ser considerada como uma série de moléculas de tamanhos diferentes, cuja maioria não apresenta a mesma configuração estrutural ou grupos reativos na mesma posição. A estrutura das substâncias húmicas parece variar de solo para solo e também em função do clima, tipo de vegetação, hidrologia, etc. Operacionalmente, o ácido húmico é a fração que precipita em soluções ácidas, o ácido fúlvico é solúvel em ambos os meios e a humina é a fração insolúvel (8, 9, 10).

A persistência das s-triazinas está relacionada com sua estrutura química estável. No entanto, as substâncias húmicas do solo, devido à sua natureza complexa e reativa, propiciam farto ambiente para a adsorção destes herbicidas. De fato, a adsorção pelas substâncias húmicas parece ser o mecanismo chave no comportamento das s-triazinas no solo (11).

Nas s-triazinas a separação de cargas envolvendo um par de elétrons do nitrogênio e prótons sugere a possibilidade de interações por meio de ligações de hidrogênio. As ligações H<sup>+</sup> doador (da cadeia lateral NH) eceptor (par do nitrogênio do anel) podem ocorrer na molécula de Simazina e Propazina (12).

Devido ao comportamento eletrônico da molécula, o átomo de cloro é facilmente deslocado por uma variedade de nucleófilos.

Vários são os mecanismos propostos para a adsorção de s-triazinas pelas substâncias húmicas na literatura. Estes mecanismos podem ocorrer sozinhos ou cooperativamente dependendo dos parâmetros envolvidos, como: natureza e conteúdo de grupos funcionais das substâncias húmicas, pH e conteúdo de água do ambiente (11).

A conversão e degradação química da Simazina e da Propazina são fenômenos de extrema importância nos processos de dissipação destas substâncias em solos. Algumas destas reações são mediadas pela água que age como meio reacional, como reagente, ou ambos. A degradação química por hidrólise, nitrosação e luz são processos que ocorrem com a Simazina e a Propazina no solo, sendo catalisados, principalmente, pelos ácidos húmicos. A hidrólise ácida ou alcalina da Simazina e Propazina produz um de seus mais abundantes produtos de degradação, a hidroxisimazina e a hidroxipropazina, respectivamente. A solubilidade em água da Simazina e da Propazina é praticamente independente do pH da solução, entretanto, aumento pronunciado da solubilidade ocorre em valores de  $\text{pH} < 2,0$  (13).

As isotermas de adsorção representam a relação entre a quantidade de um herbicida adsorvido a partir de várias soluções, em várias concentrações, e a quantidade remanescente deste herbicida nas soluções após determinado período de equilíbrio com material sólido, em temperatura constante. O modelo matemático de Freundlich (14) é o mais utilizado na descrição destas relações. O parâmetro  $K_f$ , obtido a partir da isoterma de Freundlich é característico para cada sistema solo/herbicida ou ácido húmico/herbicida. Sob as condições de experimento, a capacidade de adsorção ou dessorção ( $K_f$ ) representa a quantidade de herbicida adsorvido, ou remanescente, no solo, ou no ácido húmico. Segundo o referido modelo tem-se:

$$\text{Log } X/M = \text{Log } K_f + 1/n \text{ Log } C_e$$

em que:

$X/M$  = concentração de herbicida adsorvido ou ainda remanescente no solo ou ácido húmico ( $\mu\text{g/g}$ ).

$C_e$  = concentração do herbicida na solução em equilíbrio com o solo ou ácido húmico ( $\mu\text{g/mL}$ ).

$K_f$  = coeficiente de adsorção ou dessorção.

$1/n$  = intensidade de adsorção ou dessorção.

O presente trabalho teve por objetivo estudar os processos de adsorção-dessorção dos herbicidas Simazina e Propazina no ácido húmico e no solo, utilizando-se Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e ajustando-se os dados de adsorção e dessorção para a equação de Freundlich.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 AMOSTRAS DE SOLO

Amostras de solo oriundas da Estação Experimental do (IAC), em Pindorama-SP, foram coletadas na superfície e a 15 cm de profundidade. O ácido húmico foi separado e purificado, de acordo com diferentes solubilidades em soluções ácidas e básicas, pelo método sugerido pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (15). O solo estudado apresentou os seguintes tipos de argila: caulinita, gipsita, mica e vermiculita, bem como as características físicas apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1- CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO SOLO ESTUDADO

| CARACTERÍSTICAS FÍSICAS | %   |
|-------------------------|-----|
| Matéria orgânica        | 0,7 |
| Areia                   | 69  |
| Limo                    | 12  |
| Argila                  | 19  |

As características do ácido húmico, reportadas por CRUZES et al. (16), incluem: acidez total (COOH + OH) = 2,6 mmol/g, acidez carboxilica (COOH) = 1,2 mmol/g e acidez fenólica (OH) = 1,4 mmol/g. O conteúdo de carbono, nitrogênio, hidrogênio foi 44, 5,1 e 45,4 %, respectivamente, enquanto que o oxigênio foi determinado pela diferença para 100%.

## 2.2 PESTICIDAS ESTUDADOS

Adquiriu-se Simazina e Propazina com teor de pureza de 99,6% da PolyScience Corporation.

As soluções estoque, contendo Simazina e Propazina foram preparadas dissolvendo-se 100 µg/mL de cada princípio ativo em metanol (Merck p.a.). Amostras de menor concentração foram obtidas a partir de diluição das soluções estoque.

## 2.3 DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA

As determinações foram feitas em cromatógrafo a líquido SHIMADZU, com bombas LS-10AD e detector SPD-M6A - com arranjo de diodo UV-Vis. Utilizou-se coluna ODS-SHIMADZU RP18, com 30 cm de comprimento e 4 mm de diâmetro interno. As condições analíticas foram: água-metanol (40:60 v/v) como eluente, razão de fluxo de 1 mL/min; volume de injeção 10 µL e detecção em 220 nm.

## 2.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas pela mistura de 1g de solo em 10 mL de solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol/L, com Simazina nas seguintes concentrações: 0,5; 1; 2; 5; 7; 10; 12; 15; 17 e 20 µg/mL.

As misturas foram homogeneizadas em mesa agitadora por 24 horas, a temperatura de 25 °C, retirando-se o sobrenadante cuidadosamente. Para determinação da dessorção da Simazina do solo, adicionaram-se outros 10 mL de solução de CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol/L aos tubos, dos quais retirou-se o sobrenadante e agitou-se por mais 24 horas, a temperatura de 25 °C.

O mesmo procedimento, tanto para adsorção quanto para dessorção em solo, foi utilizado para Propazina.

As isotermas de adsorção para Simazina e Propazina em ácido húmico foram obtidas pela adição de 0,01g de ácido húmico às soluções dos herbicidas em CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol/L.

As isotermas de dessorção de Simazina e Propazina em ácido húmico foram obtidas a partir de procedimento semelhante ao do solo.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas analíticas de Simazina e Propazina, determinadas por HPLC, apresentaram a seguinte equação:  $Y = -280,67 + 139143,88x$ , com  $R = 0,99636$  para a Simazina e  $Y = 74911,039 + 15344,73x$ , com  $R = 0,98848$  para a Propazina.

Para calcular os valores da adsorção dos herbicidas simazina e Propazina utilizou-se a relação abaixo:

**A = ( volume da solução/massa de solo ) x concentração do herbicida adsorvido**

A quantidade de herbicida dessorvido foi calculada como:

**D = Concentração do herbicida em equilíbrio na dessorção x volume da solução**

A partir destas relações obtiveram-se os dados reportados nas Tabelas de 2 a 5, cujos resultados representam a média entre três determinações.

**TABELA 2 - CONCENTRAÇÃO DO HERBICIDA SIMAZINA ADSORVIDO E DESSORVIDO ( $\mu\text{g/g}$ ), CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO DO HERBICIDA ADSORVIDO, CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO DO HERBICIDA DESSORVIDO NO SOLO, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL ( $\mu\text{g/mL}$ )**

| CONCENTRAÇÃO INICIAL | Ce ads *<br>$\mu\text{g/mL}$ | ADSORVIDO        | Ce dess *<br>$\mu\text{g/mL}$ | DESSORVIDO       |
|----------------------|------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| 0,5                  | 0,46 $\pm$ 0,05              | 0,38 $\pm$ 0,05  | 0,0                           | 0,0              |
| 1,0                  | 0,80 $\pm$ 0,01              | 2,00 $\pm$ 0,11  | 0,11 $\pm$ 0,01               | 1,10 $\pm$ 0,06  |
| 2,0                  | 1,63 $\pm$ 0,02              | 3,70 $\pm$ 0,21  | 0,21 $\pm$ 0,009              | 2,10 $\pm$ 0,10  |
| 5,0                  | 4,56 $\pm$ 0,01              | 4,40 $\pm$ 0,56  | 0,49 $\pm$ 0,020              | 4,90 $\pm$ 0,19  |
| 7,0                  | 5,34 $\pm$ 0,02              | 16,60 $\pm$ 0,20 | 0,72 $\pm$ 0,01               | 7,20 $\pm$ 0,10  |
| 10                   | 6,02 $\pm$ 0,01              | 39,80 $\pm$ 0,12 | 1,71 $\pm$ 0,026              | 17,17 $\pm$ 0,26 |
| 12                   | 6,06 $\pm$ 0,01              | 56,90 $\pm$ 0,12 | 2,36 $\pm$ 0,006              | 23,60 $\pm$ 0,06 |
| 15                   | 6,31 $\pm$ 0,04              | 89,40 $\pm$ 0,43 | 3,07 $\pm$ 0,015              | 30,70 $\pm$ 0,15 |
| 17                   | 6,76 $\pm$ 0,010             | 102,0 $\pm$ 0,1  | 3,31 $\pm$ 0,021              | 33,10 $\pm$ 0,21 |
| 20                   | 8,51 $\pm$ 0,0115            | 114,9 $\pm$ 0,2  | 4,65 $\pm$ 0,02               | 46,50 $\pm$ 0,20 |

Ce ads = Concentração de equilíbrio do herbicida adsorvido.  
Ce dess = Concentração de equilíbrio do herbicida dessorvido.

**TABELA 3 - CONCENTRAÇÃO DO HERBICIDA SIMAZINA ADSORVIDO E DESSORVIDO ( $\mu\text{g/g}$ ), CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO DO ADSORVIDO ( $\mu\text{g/mL}$ ), CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO DO HERBICIDA DESSORVIDO ( $\mu\text{g/mL}$ ) NO ÁCIDO HÚMICO, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL ( $\mu\text{g/mL}$ )**

| CONCENTRAÇÃO INICIAL | Ce ads *<br>$\mu\text{g/mL}$ | ADSORVIDO         | Ce dess *<br>$\mu\text{g/mL}$ | DESSORVIDO         |
|----------------------|------------------------------|-------------------|-------------------------------|--------------------|
| 0,5                  | 0,30 $\pm$ 0,01              | 190,3 $\pm$ 0,2   | 0,0                           | 0,0                |
| 1,0                  | 0,80 $\pm$ 0,01              | 197,3 $\pm$ 5,8   | 0,06 $\pm$ 0,01               | 61,13 $\pm$ 0,59   |
| 2,0                  | 1,47 $\pm$ 0,02              | 533,9 $\pm$ 5,1   | 0,14 $\pm$ 0,05               | 136,02 $\pm$ 3,47  |
| 5,0                  | 2,88 $\pm$ 0,01              | 2064,0 $\pm$ 11,5 | 0,25 $\pm$ 0,01               | 247,88 $\pm$ 8,89  |
| 7,0                  | 4,16 $\pm$ 0,01              | 2777,8 $\pm$ 10,0 | 0,32 $\pm$ 0,01               | 318,28 $\pm$ 4,44  |
| 10                   | 5,88 $\pm$ 0,07              | 4061,3 $\pm$ 7,2  | 0,40 $\pm$ 0,04               | 404,63 $\pm$ 8,68  |
| 12                   | 7,24 $\pm$ 0,03              | 4769,0 $\pm$ 2,6  | 0,49 $\pm$ 0,01               | 490,30 $\pm$ 8,50  |
| 15                   | 9,12 $\pm$ 0,01              | 5914,2 $\pm$ 0,6  | 0,51 $\pm$ 0,02               | 510,52 $\pm$ 11,90 |
| 17                   | 9,55 $\pm$ 0,01              | 7351,2 $\pm$ 0,6  | 0,63 $\pm$ 0,02               | 630,53 $\pm$ 1,62  |
| 20                   | 9,77 $\pm$ 0,01              | 11481 $\pm$ 3     | 0,70 $\pm$ 0,06               | 700,01 $\pm$ 5,71  |

Ce ads = Concentração de equilíbrio do herbicida adsorvido.  
Ce dess = Concentração de equilíbrio do herbicida desorvido.

**TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO DO HERBICIDA PROPAZINA ADSORVIDO E DESSORVIDO ( $\mu\text{g/g}$ ), CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO DO HERBICIDA ADSORVIDO, CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO DO HERBICIDA DESSORVIDO NO SOLO, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL ( $\mu\text{g/mL}$ )**

| CONCENTRAÇÃO INICIAL | Ce ads *<br>$\mu\text{g/mL}$ | ADSORVIDO        | Ce dess *<br>$\mu\text{g/mL}$ | DESSORVIDO        |
|----------------------|------------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------|
| 0,5                  | 0,14 $\pm$ 0,01              | 3,57 $\pm$ 0,09  | 0,0                           | 0,0               |
| 1,0                  | 0,39 $\pm$ 0,05              | 6,04 $\pm$ 0,09  | 0,0                           | 0,0               |
| 2,0                  | 1,00 $\pm$ 0,01              | 10,00 $\pm$ 0,10 | 0,0                           | 0,0               |
| 5,0                  | 2,21 $\pm$ 0,11              | 27,93 $\pm$ 0,12 | 0,21 $\pm$ 0,05               | 2,14 $\pm$ 0,07   |
| 7,0                  | 4,83 $\pm$ 0,02              | 21,68 $\pm$ 0,09 | 0,89 $\pm$ 0,01               | 8,91 $\pm$ 0,12   |
| 10                   | 4,87 $\pm$ 0,0               | 51,32 $\pm$ 0,01 | 1,07 $\pm$ 0,01               | 10,76 $\pm$ 0,13  |
| 12                   | 6,31 $\pm$ 0,06              | 56,87 $\pm$ 0,08 | 1,35 $\pm$ 0,01               | 13,49 $\pm$ 0,12  |
| 15                   | 7,79 $\pm$ 0,01              | 72,01 $\pm$ 0,11 | 1,55 $\pm$ 0,01               | 15,48 $\pm$ 0,011 |
| 17                   | 8,69 $\pm$ 0,01              | 83,06 $\pm$ 0,15 | 1,57 $\pm$ 0,02               | 15,77 $\pm$ 0,24  |
| 20                   | 10,36 $\pm$ 0,06             | 96,34 $\pm$ 0,02 | 2,88 $\pm$ 0,0                | 28,80 $\pm$ 0,0   |

Ce ads = Concentração de equilíbrio do herbicida adsorvido.  
Ce dess = Concentração de equilíbrio do herbicida desorvido.



**TABELA 5 - CONCENTRAÇÃO DO HERBICIDA PROPAZINA ADSORVIDO E DESSORVIDO ( $\mu\text{g/g}$ ), CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO DO HERBICIDA ADSORVIDO, CONCENTRAÇÃO DE EQUILÍBRIO DO HERBICIDA DESSORVIDO NO ÁCIDO HÚMICO, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL ( $\mu\text{g/mL}$ )**

| CONCENTRAÇÃO INICIAL | Ce ads *<br>$\mu\text{g/mL}$ | ADSORVIDO          | Ce dess *<br>$\mu\text{g/mL}$ | DESSORVIDO         |
|----------------------|------------------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|
| 0,5                  | $0,14 \pm 0,06$              | $362,0 \pm 4,6$    | 0,0                           | 0,0                |
| 1,0                  | $0,36 \pm 0,06$              | $640,7 \pm 5,6$    | 0,0                           | 0,0                |
| 2,0                  | $0,78 \pm 0,01$              | $1219,8 \pm 5,7$   | 0,0                           | 0,0                |
| 5,0                  | $1,90 \pm 0,05$              | $3092,9 \pm 1,8$   | $0,01 \pm 0,0$                | $8,70 \pm 0,0$     |
| 7,0                  | $3,20 \pm 0,02$              | $3791,2 \pm 13,47$ | $0,10 \pm 0,01$               | $104,02 \pm 4,09$  |
| 10                   | $4,90 \pm 0,00$              | $5108,9 \pm 6,4$   | $0,18 \pm 0,01$               | $182,90 \pm 9,45$  |
| 12                   | $6,20 \pm 0,03$              | $5759,2 \pm 14,3$  | $0,29 \pm 0,02$               | $290,83 \pm 5,68$  |
| 15                   | $7,20 \pm 0,01$              | $7797,0 \pm 0,1$   | $0,28 \pm 0,06$               | $287,90 \pm 10,06$ |
| 17                   | $8,42 \pm 0,03$              | $8578,4 \pm 4,3$   | $0,34 \pm 0,01$               | $336,30 \pm 1,41$  |
| 20                   | $9,77 \pm 0,05$              | $10231,4 \pm 5,6$  | $0,51 \pm 0,04$               | $515,72 \pm 4,11$  |

Ce ads = Concentração de equilíbrio do herbicida adsorvido.  
Ce dess = Concentração de equilíbrio do herbicida desorvido.

A adsorção dos herbicidas pelo ácido húmico mostrou-se elevada em comparação com o sistema solo (Tabela 6), em função da matéria orgânica ser o principal sítio de adsorção destes herbicidas.

**TABELA 6 - COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DOS HERBICIDAS ADSORVIDOS E DESSORVIDOS ( $\mu\text{g/g}$ ), CONSIDERANDO-SE A CONCENTRAÇÃO INICIAL DE  $10\mu\text{g/mL}$**

| MEIO                   | ADSORVIDO         | DESSORVIDO        |
|------------------------|-------------------|-------------------|
| Solo/Simazina          | $39,80 \pm 0,12$  | $17,17 \pm 0,26$  |
| Solo/Propazina         | $51,32 \pm 0,01$  | $10,76 \pm 0,13$  |
| Ácido húmico/Simazina  | $4061,3 \pm 7,2$  | $404,63 \pm 8,68$ |
| Ácido húmico/Propazina | $5108,90 \pm 6,4$ | $182,90 \pm 9,45$ |

Por apresentarem baixa solubilidade na solução de solo a Simazina e a Propazina são muito pouco adsorvidas pelo mesmo.

As Figuras 2 a 5 apresentam as isotermas de adsorção e desorção para os sistemas solo/herbicida, ácido húmico/herbicida, assim como a Tabela 7 fornece os coeficientes de Freundlich obtidos a partir das referidas figuras.

FIGURA 2 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO PARA O SISTEMA SOLO/SIMAZINA

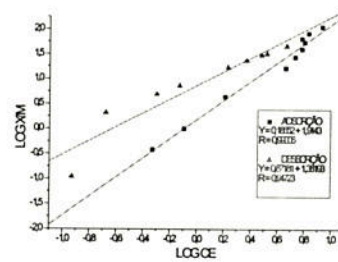


FIGURA 3 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO PARA O SISTEMA ÁCIDO HÚMICO/SIMAZINA

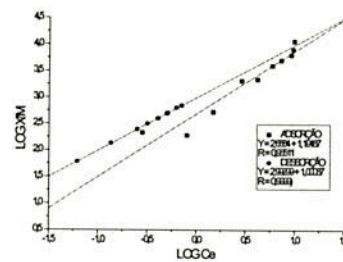
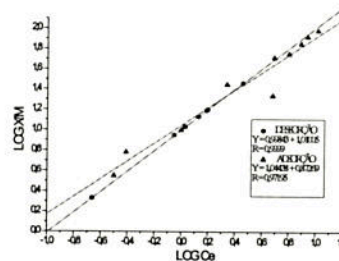
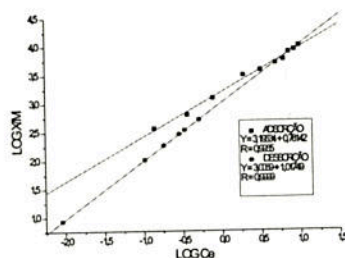


FIGURA 4 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO PARA O SISTEMA SOLO/PROPAZINA



**FIGURA 5 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO PARA O SISTEMA ÁCIDO HÚMICO/PROPAZINA**



**TABELA 7 - CONSTANTES DE FREUDLICH OBTIDAS A PARTIR DOS GRÁFICOS DAS FIGURAS 2 A 5**

|                | ADSORÇÃO           |           | DESORÇÃO           |           |
|----------------|--------------------|-----------|--------------------|-----------|
|                | LOG K <sub>f</sub> | 1/n       | LOG K <sub>f</sub> | 1/n       |
| Solo/Simazina  | 0,19±0,06          | 1,90±0,60 | 0,87±0,13          | 1,40±0,02 |
| AH/Simazina    | 2,70±0,50          | 1,20±0,02 | 3,00±0,06          | 1,00±0,02 |
| Solo/Propazina | 1,0±0,01           | 1,00±0,02 | 1,00±0,10          | 0,87±0,01 |
| AH/Propazina   | 3,20±0,30          | 0,78±0,08 | 3,00±0,20          | 1,00±0,05 |

AH = ácido húmico.

Os coeficientes de adsorção alcançados nos sistemas estudados mostraram alta afinidade de Simazina e de Propazina com ácido húmico. Os coeficientes obtidos para o sistema ácido húmico/herbicida refletem a importância das substâncias húmicas como os constituintes do solo mais envolvidos nos processos de sorção. As constantes de adsorção dos herbicidas Simazina e Propazina no ácido húmico são cerca de 14 e 3 vezes maiores do que no solo, respectivamente. Apesar da baixa porcentagem de MO, contida neste solo (Tabela 1), pôde-se verificar a importância dos ácidos húmicos no processo de adsorção/dessorção dos herbicidas estudados.

#### 4 CONCLUSÃO

Observou-se que a adsorção foi determinada pelas características químicas dos herbicidas e que os ácidos húmicos do solo apresentam importância fundamental no processo de adsorção, governando fenômenos de persistência, transporte e acumulação no ambiente.

Devido à forte adsorção dos herbicidas pelo ácido húmico, dificilmente ocorrerá lixiviação para camadas inferiores do solo. A diminuição na mobilidade destes herbicidas deve-se à forte interação ácido húmico-herbicida que faz com que os herbicidas permaneçam inativos na superfície do ácido húmico.

No caso do solo, os herbicidas estudados apresentaram pequena adsorção e com isso a lixiviação pode ocorrer mais facilmente.

#### Abstract

The present work evaluates adsorption and desorption phenomena of Simazine and Propazine herbicides on soil and humic acid from soil samples. The determination of both chemical substances was performed by high-performance liquid chromatography (HPLC) with UV detection at 220 nm. The adsorption data were fitted to the Freundlich equation in order to evaluate the behavior of Simazine and Propazine in soil and humic acid. The study was carried out with a Brazilian soil from São Paulo State; the humic acid was extracted from the same soil. The adsorption-desorption studies into soil and humic acid have shown the humic acid as the most important factor for retention of s-triazine herbicides.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SENESI, N., ORAZIO, V., MIANO, T.M. Adsorption mechanisms of s-triazine and byridylium herbicides on humic acids from hop field soil. *Geoderma*, v. 66, p. 273-283, 1995.
- 2 KEARNEY, P.C., KAUFMAN, D.D. **Herbicides: chemistry, degradation and mode of action.** 2.ed. New York : Marcel Dekker, 1975. v.1.
- 3 DEAN, J.R., WADE, G., BARNABAS, I.J. Determination of triazine herbicide in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, v. 733, p. 295-335, 1996.
- 4 THIO, A.P., KORNET, M.J., Confirmation and analysis of s-clorotriazines by derivatization with pyrrolidine. *Analytical Letters*, v. 28, n. 4, p. 677-684, 1995.

- 5 LANDGRAF, M.D., ALVES, M.R., REZENDE, M.O.O. Estudo da interação entre o herbicida metribuzim e o ácido húmico de vermicomposto. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 46, n. 3, p. 176-183, 1997.
- 6 MARTIN-NETO, L., VIEIRA, E.M., SPOSITO, G. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: spectroscopic study. **Environmental Science & Technology**, v. 28, n. 11, p. 1867-73, 1994.
- 7 SENESI, N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. **The Science of Total Environment**, n. 123/124, p. 63-76, 1992.
- 8 MACCARTHY, P. et. al. An introduction to soil humic substances. In: MACCARTHY, P., CLAPP, C.E., MALCOLM, R.L., BLOOM, P.R. **Humic substance in soil and crop science: selected readings**. Madison : American Society of Agronomic, 1990. p. 1-12.
- 9 BENEDETTI, F., VAN RIEMSDIJK, H., KOOPAL, K. Humic substance considered in a heterogeneous donnal gel phase. **Environmental Science & Technology**, v. 30, 1805-1813, 1996.
- 10 SILVA, W.T.L., SILVA, S.C., REZENDE, M.O.O. Influence of gamma-radiation on the behavior of humic acid from peat and tropical soil, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 222, n. 1-2, p. 29-34, 1997.
- 11 LANDGRAF, M.D., SILVA, S.C., REZENDE, M.O.O. Mechanism of metribuzim herbicide sorption by humic acid sample from peat and vercompost. **Analytical Chimica Acta**, v.368, p.155-164, 1998.
- 12 JAVARONI, R.C., LANDGRAF, M.D., REZENDE, M.O.O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solos preparados para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova** (no prelo).
- 13 KEARNEY, D.D. KAUFMAN, **Herbicides chemistry degradation and mode of action**. New York : Marcel Decker, 1988. v.1, p. 130-189.
- 14 CHENG, H.H. **Pesticides in the soil environmental: process, impacts, and modeling**. Wisconsin, USA : Soil Society of America, 1990. p. 530.

- 15 TAVARES, M.C.H., LANDGRAF, M.D., VIEIRA, E.M., REZENDE, M.O.O. Estudo da adsorção/dessorção da trifluralina em solo e em ácido húmico. **Química Nova**, v. 16, p. 605-608, 1996.
- 16 CRUZES, V.M., SILVA, S.C., REZENDE, M.O.O. Characterization of structural changes in humic acid by infrared spectroscopy after addition of Ca (II), Fe (III) and Pb(II). **Spectrochimica Acta** (no prelo).

### **Agradecimentos**

Solange Leite de Moraes agradece à FAPESP pela bolsa concedida. As autoras agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro.